Über grüne und violette komplexe Chromiacetate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

Ernst Büttner
aus St. Andreasberg im Harz.

ACAD. LAND. BAT. BIBL.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg
1912.

Von der Fakultät angenommen am 6. Februar 1912.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Meiner lieben Mutter

und dem

Andenken meines Vaters

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550006_0049

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. R. F. Weinland in der Zeit vom Januar 1910 bis zum Januar 1912 im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, der Dankbarkeit Ausdruck zu geben, die ich meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. R. F. WEINLAND

schulde für das mir während meiner Studien- und Assistentenzeit in reichem Maße bewiesene Wohlwollen und für die vielseitige Anregung bei der Ausführung dieser Arbeit.

Desgleichen weiß ich mich dem Vorstande des chemischen Institutes,

Herrn Professor Dr. W. WISLICENUS

für das mir stets bezeugte Interesse an meiner wissenschaftlichen Entwickelung zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Inhaltsübersicht.

Seite

A. Einleitung 7

B. Allgemeiner Teil 20

I. Über Salze einer Triammin-hexaacetato-trichromi-base 20

II. Über Salze der Monammin-hexaacetato-trichromi-base 25

III. Über eine Rhodanato-hexaacetato-trichromi-Verbindung 27

IV. Über Salze einer violetten Pentaacetato-trichromi-base 30

V. Über Salze einer violetten Triacetato-trichromi-base 43

Übersichtstabelle 52/53

VI. Über das Auftreten von Isomerie bei Chromiacetaten 54

C. Experimenteller Teil 55

I. Über Salze der Hexaacetato-triammin-trichrom-base 55

Bestimmung der Löslichkeit des Jodids in Wasser 60

II. Über eine einfache Gewinnung von Salzen der Hexaacetato-monammin-trichromi-base 68

III. Über eine Rhodanato-hexaacetato-trichromi-Verbindung 72

IV. Über Salze einer violetten Pentaacetato-trichromi-base 75

Bestimmung des Wasserverlustes des Sesquiacetats im Vakuum über Schwefelsäure 78

Bestimmung der Löslichkeit des Monoacetats in Wasser . . . 82

Wasserverlust des Monoacetats beim Trocknen 82

Bestimmung des Molekulargewichtes des Monoacetats mit 1 Mol. H_2O auf kryoskopischem Wege 83

Doppelverbindung des Acetats der grünen Hexaacetatobase mit einem Acetat der violetten Pentaacetatobase 90

V. Über Salze einer violetten Triacetato-trichromi-base 91

Bestimmung des Molekulargewichtes des völlig entwässerten bipyramidalen Sesquiacetats in Acetophenon auf kryoskopischem Wege 95

Grünviolettes Sulfatacetat 100

Ammoniakhaltiges violettes Acetat 101

Einleitung.

Betrachtet man die Metallsalze in Beziehung auf das Verhalten ihrer Säurereste in wässeriger Lösung, so findet man, wenn man zunächst nur Salze anorganischer Säuren im Auge hat, daß die Säurereste bei den Leichtmetallsalzen (Alkali-, Erdalkali- und Erdmetallsalzen) stets analytisch nachweisbar sind und durch andere Säurereste leicht ersetzt werden können. Dasselbe beobachtet man bei der großen Mehrzahl der Schwermetallsalze.

Der erste beobachtete Fall, daß ein Säurerest analytisch nicht nachweisbar ist, war derjenige des grünen Chromchlorids, $CrCl_3 . 6H_2O$. Péligot[1] fand im Jahre 1844, daß in der wässerigen Lösung dieses Salzes durch Silbernitrat nur zwei Chloratome gefällt werden. Das dritte reagierte mit Silbernitrat erst bei längerem Kochen.

Sodann wurde bei den Metallammoniakverbindungen in zahlreichen Fällen die Beobachtung gemacht, daß die Säurereste nur teilweise durch andere ersetzbar und analytisch nachweisbar sind. Krok[2] fand als erster, daß im Purpureokobaltchlorid, $CoCl_3 . 5NH_3$, nur zwei Chloratome durch Silbernitrat niedergeschlagen werden, und andere Forscher zeigten, daß diese zwei durch andere Säurereste in äquivalenter Menge ersetzt werden können. Das dritte Chloratom muß demnach mit dem Kobalt in anderer Weise verbunden sein, als die beiden leicht substituierbaren. Während diese in wässeriger Lösung abdissoziieren, bleibt das eine mit dem Kobalt zu einem Komplex verbunden, der nun nicht mehr die Reaktionen der einzelnen Bestandteile zeigt.

---

[1] *Ann. Phys. Chim.* [3] 14 (1845), 241.

[2] Act. Univers. Lund. 1870, 24.

In dem grünen, von Gibbs und Genth[1] beschriebenen Praseokobaltchlorid, $CoCl_3.4NH_3$, wird durch Silbernitrat nur ein Chloratom gefällt, und dieses ist durch andere Säurereste ersetzbar. Stets bleiben zwei Chloratome mit dem Kobaltatom und vier Ammoniakmolekülen vereinigt und bilden zusammen ein Kation. Im Trinitrotriamminkobalt, $Co(NO_2)_3(NH_3)_3$, ist kein Salpetrigsäurerest durch die gewöhnlichen Reagenzien nachweisbar. Es wird weder durch verdünnte Essigsäure, noch durch verdünnte Mineralsäuren salpetrige Säure freigemacht, und die wässerige Lösung leitet, wie Werner und Miolati[2] konstatiert haben, den elektrischen Strom nicht.

Des weiteren wird aus einer Lösung von Platinchlorid-chlorwasserstoffsäure durch Silbernitrat nicht Chlorsilber gefällt, sondern das gelbe Silbersalz dieser Säure. Andererseits wird aus Lösungen von Zinnchloriddoppelsalzen, wie $SnCl_4.2KCl$, durch Silbernitrat sogleich alles Chlor niedergeschlagen.

Die jetzigen Vorstellungen über die Konstitutionsverhältnisse der Verbindungen höherer Ordnung[3] sind durch ein genaues Studium der Metallammoniakverbindungen durch A. Werner und seine Schüler seit 1891 entwickelt worden. Durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wässeriger Lösungen einer großen Anzahl der verschiedensten Metallammoniakverbindungen haben Werner und Miolati konstatiert, daß diese teils in fünf, teils in vier, teils in drei, teils in zwei Ionen zerfallen und daß es außerdem, was besonders wichtig ist, solche gibt, die gar nicht dissoziiert sind. Dies führt im Verein mit der Tatsache, daß die Säurereste teilweise oder ganz durch andere ersetzt werden können, zu der Vorstellung von Komplexen, welche bestehen entweder aus Metallatomen und Ammoniakmolekülen allein oder aus Metallatomen, Ammoniakmolekülen und Säureresten zugleich. Das letztere ist der Fall bei denjenigen Verbindungen, welche Säurereste enthalten, die analytisch nicht nachweisbar sind und durch andere Anionen nicht ersetzt werden können. Hierbei hat sich durchweg die ganz einfache Beziehung gezeigt, daß bei den Metallammoniakverbindungen vom Kobalt, Chrom, Platin und Rhodium die Summe der mit einem Metallatom verbundenen Ammoniakmoleküle oder die Summe

---

[1] Researches, Washington 1856, 41.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 12 (1893), 48; 21 (1896), 227.

[3] Man unterscheidet die Verbindungen erster Ordnung, wie die Oxyde usw., von denen höherer Ordnung, zu welchen die Hydroxyde, Doppelsalze, Säuren, Basen, komplexe Salze u. s. f. gehören.

der Ammoniakmoleküle und Säurereste zusammen unabhängig von der Wertigkeit des zentralen Metallatoms stets sechs beträgt. Diese Zahl nennt WERNER die Koordinationszahl. Bei den Metallammoniakverbindungen, die in Wasser dissoziiert sind, bildet das Metallatom mit den Ammoniakmolekülen und häufig auch außerdem mit Säureresten zusammen das komplexe Kation oder Anion. In der folgenden Zusammenstellung von Metallammoniakverbindungen sind die komplexen Ionen in eine eckige Klammer geschrieben. Die früher übliche Nomenklatur nach Farben ist von A. WERNER durch eine rationelle ersetzt worden.

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$, Hexammin-kobaltichlorid (Luteokobaltchlorid),

dissoziiert in wässeriger Lösung in vier Ionen. Die drei Chloratome sind durch beliebige andere Säurereste ersetzbar.

$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$, Hexammin-platinichlorid
(Chlorid der DREChSELschen Base),

dissoziiert in fünf Ionen in der Lösung.

$\left[Cr\begin{matrix}Cl\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]Cl_2$, Chloro-pentammin-chromichlorid
(Purpureochromchlorid),

dissoziiert in wässeriger Lösung in drei Ionen. Die beiden Chloratome im Anion können durch andere Säurereste ersetzt werden, aber das komplexe, chlorhaltige Kation bleibt bei den Umsetzungen bestehen.

$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]Cl$, Dichloro-tetrammin-kobaltichlorid
(Praseokobaltchlorid),

dissoziiert in wässeriger Lösung in zwei Ionen. Das eine Chloratom im Anion kann durch andere Säurereste vertreten werden.

$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\(NO_2)_3\end{matrix}\right]$, Trinitro-triamminkobalt,

ist in wässeriger Lösung nicht dissoziiert.

Es existieren des weiteren Metallammoniakverbindungen, welche Säuren vorstellen, obgleich sie Ammoniak enthalten. Diese, wie z. B. die Säure des ERDMANNschen Salzes,

$Co(NO_2)_3(NH_3)_2(NO_2H)$,

enthalten ein komplexes Anion, welches außer den Ammoniakmolekülen mehr Säurereste aufweist, als der Wertigkeit des Zentral-

atoms entspricht. Stets aber besteht das Gesetz, daß die Summe der Säurereste plus Ammoniakmoleküle sechs beträgt. Hiernach kommt der genannten Säure folgende Konstitution zu:

$$\left[Co\begin{matrix}(NO_2)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right]H.$$

Metallammoniakverbindungen, die ein Ammoniakmolekül und fünf einwertige Säurereste im Molekül enthalten, sind bis jetzt nicht bekannt. Dagegen existieren zahlreiche Anionen, welche aus einem Metallatom und sechs einwertigen Säureresten zusammengesetzt sind. Von diesen seien folgende erwähnt, bei denen das Zentralatom zwei-, drei-, vier- und fünfwertig ist.

$[Fe^{II}(CN)_6]H_4$; $[Co^{III}(NO_2)_6]H_3$; $[Fe^{III}(CNS)_6]H_3$;
$[Cr^{III}(CN)_6]H_3$; $[Pt^{IV}Cl_6]H_2$; $[Sb^{V}Cl_6]H$.

Es existieren aber auch Verbindungen, welche scheinbar mehr als sechs Säurereste im Anion enthalten, wie z. B. $SiFl_4.3NH_4Fl$. Diese könnte man ansehen als Ammoniumsalz einer Siliciumfluorwasserstoffsäure der Formel $SiFl_7H_3 = SiFl_4 + 3HFl$. Werner ist aber geneigt, diese Verbindung als Fluorid eines komplexen Kations zu formulieren:

$$\left[Si\begin{matrix}Fl_3\\(NH_4Fl)_3\end{matrix}\right]Fl.$$

In ähnlicher Weise erklärt er sämtliche derartigen Fälle, in denen die Koordinationszahl sechs überschritten ist.

Sind diese komplexen Anionen in Wasser beständig, so werden sie bei Umsetzungen mit Salzen erhalten bleiben. Dies ist der Fall bei allen angeführten komplexen Säureanionen. Dagegen ist oben erwähnt worden, daß in der wässerigen Lösung der Zinnchloriddoppelsalze, welche entsprechend den Chloroplatinaten als Chlorostannate angesehen und mit dem Anion $SnCl_6$ formuliert werden müssen: $[SnCl_6]K_2$, durch Silbernitrat nicht das Silbersalz dieses Anions, sondern Chlorsilber gefällt wird. Dies ist so zu erklären, daß in der wässerigen Lösung die Chloratome auswandern und durch Hydroxylgruppen ersetzt werden:

$$[SnCl_6]H_2 + 6H_2O = [Sn(OH)_6]H_2 + 6HCl.$$

Hierbei bildet sich die Säure $[Sn(OH)_6]H_2$, welche nach den Untersuchungen von Bellucci und Paravano[1] dem gewöhnlichen Natrium-

[1] *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), 142.

stannat, $SnO_3Na_2.3H_2O$, zugrunde liegt, welches demgemäß, wie folgt, geschrieben werden muß:

$$[Sn(OH)_6]Na_2.$$

Schon S. M. Jörgensen[1] hatte beobachtet, daß in den Hexammin-kobalt-Salzen ein Ammoniakmolekül durch ein Wassermolekül ersetzt werden kann, ohne daß die Säurereste eine Funktionsänderung erleiden, mit anderen Worten, in der Verbindung $CoCl_3.(NH_3)_5.H_2O$ gehören die fünf Ammoniakmoleküle und das Wassermolekül zum Kation, während die drei Chloratome sich im Anion befinden. Es hat sich nun ganz allgemein gezeigt, daß in den Metallammoniakverbindungen die Ammoniakmoleküle durch Wassermoleküle ersetzt werden können, wobei allerdings das eine Glied mit dem Kation $\left[Co\begin{smallmatrix}NH_3\\(H_2O)_5\end{smallmatrix}\right]$ bis jetzt noch fehlt. Es seien von derartigen Aquoverbindungen die folgenden angeführt:

$\left[Cr\begin{smallmatrix}(NH_3)_5\\(H_2O)\end{smallmatrix}\right]Cl_3$, Aquo-pentammin-chromichlorid (Roseochromchlorid);

$\left[Cr\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\(H_2O)_2\end{smallmatrix}\right]Cl_3$, Diaquo-tetrammin-chromichlorid;

$\left[Cr\begin{smallmatrix}(NH_3)_3\\(H_2O)_3\end{smallmatrix}\right]Cl_3$, Triaquo-triammin-chromichlorid;

$\left[Cr\begin{smallmatrix}(NH_3)_2\\(H_2O)_4\end{smallmatrix}\right]Cl_3$, Tetraquo-diammin-chromichlorid;

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, Hexaquo-chromichlorid, grauviolettes Chromchloridhydrat;

$\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\(H_2O)\\Cl\end{smallmatrix}\right]Cl_2$, Chloro-aquo-tetrammin-kobaltichlorid;

$\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_3\\(H_2O)_2\\Cl\end{smallmatrix}\right]Cl_2$, Chloro-diaquo-triammin-kobaltichlorid;

$\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_2\\(H_2O)_3\\Cl\end{smallmatrix}\right]Cl_2$, Chloro-triaquo-diammin-kobaltichlorid;

---

[1] *Journ. prakt. Chem.* [2] **31** (1885), 49.

$\left[\begin{matrix}(NH_3)_3\\ Co(H_2O)\\ Cl_2\end{matrix}\right]Cl$, Dichloro-aquo-triammin-kobaltichlorid (sogen. Dichrochlorid);

$\left[\begin{matrix}(NH_3)_2\\ Co(H_2O)_2\\ Cl_2\end{matrix}\right]Cl$, Dichloro-diaquo-diammin-kobaltichlorid (Diaquo-chloro-praseochlorid).

Unter den obigen Verbindungen befindet sich das Hexaquochromichlorid $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$. Wenn nun die Aquoverbindungen den Amminverbindungen durchaus entsprechen, so muß erwartet werden, daß auch bei diesen Säurereste neben den Wassermolekülen im Kation oder Anion sich befinden können, wobei auch hier das Gesetz von der Koordinationszahl sechs gelten muß. Das ist in der Tat der Fall. Man kennt folgende Verbindungen, welche komplexe Chromaquosäurerest-Kationen bzw. Chromaquosäurerest-Anionen enthalten:

I $\left[Cr\begin{matrix}(H_2O)_5\\ Cl\end{matrix}\right]Cl_2$; SO_4; $PtCl_6$; $(C_6H_5SO_3)_2$.

II $\left[Cr\begin{matrix}(H_2O)_5\\ SO_4\end{matrix}\right]Cl$.

III $\left[Cr\begin{matrix}(H_2O)_4\\ Cl_2\end{matrix}\right]Cl$; Br; $\frac{SO_4}{2}$; $SbCl_6$; $\left[Co\begin{matrix}(NO_2)_4\\ (NH_3)_2\end{matrix}\right]$.

Das Chlorid des Kations $\left[Cr\begin{matrix}(H_2O)_4\\ Cl_2\end{matrix}\right]$ ist das oben Seite 7 genannte, grüne Chromchloridhydrat, von dem schon Péligot konstatiert hat, daß zwei Chloratome durch Silbernitrat sogleich gefällt werden. Die genauere Untersuchung hierüber von Werner und Gubser[1] sowie von Weinland und Koch[2] hat aber ergeben, daß sofort nur ein Chloratom gefällt wird.

IV $\left[Cr\begin{matrix}(H_2O)_3\\ Fl_3\end{matrix}\right] . \frac{H_2O}{2}$.

In der wässerigen Lösung dieser Verbindung fällt Calciumchlorid kein Fluorcalcium. In derselben ist daher kein Fluoratom ionogen gebunden.

V $\left[Cr\begin{matrix}(H_2O)\\ Cl_5\end{matrix}\right]K_2$.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 1594.
[2] *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 296.

Das Anion dieser Verbindung liegt den roten Chromchloriddoppelsalzen zugrunde.

Allerdings muß gesagt werden, daß die angeführten Verbindungen mehr Wasser enthalten, als die Koordinationstheorie zuläßt. Aber die Theorie ist doch insoweit bestätigt, als die jeweils komplex geschriebenen Wassermoleküle im Vakuum über Schwefelsäure sich nicht verflüchtigen, während dies bei den anderen unter diesen Umständen geschieht.

Was nun für die Chromsalzhydrate gilt, müßte eigentlich für alle übrigen Metallsalzhydrate auch zutreffen. Werner sieht auch die zahlreichen Hydrate mit sechs Molekülen Wasser sämtlich als Hexaquoverbindungen an. Indessen existiert eine große Anzahl von Metallsalzhydraten, welche mehr oder weniger als sechs Wassermoleküle enthalten. Man könnte nun bei denjenigen, die weniger als sechs aufweisen, wie bei den Metallammoniakverbindungen, annehmen, daß negative Reste zum Kation gehören. Das ist aber mit Ausnahme der oben erwähnten Chromsalze in keinem Falle nachweisbar gewesen. Salze wie Calciumsulfatdihydrat und Bariumchloriddihydrat zeigen in wässeriger Lösung die Reaktionen der SO_4- und Cl-Ionen. Dieses könnte von einer schnellen Hydratation herrühren unter Bildung von Hexaquokomplex:

$$\left[\mathrm{Ba}\begin{matrix}\mathrm{Cl_2}\\(\mathrm{H_2O})_2\end{matrix}\right] + 4\,\mathrm{H_2O} = [\mathrm{Ba(H_2O)_6}]\mathrm{Cl_2}.$$

Das hat sich aber bis jetzt nicht beweisen lassen. Trotzdem wird z. B. die verschiedene Farbe der Kobalto- und Kuprisalze auf die Bildung derartiger Komplexe zurückzuführen sein.

Bei einigen Schwermetallsalzen hat sich aus der Feststellung des Anions schließen lassen, daß negative Säurereste zum Kation gehören. So hat Nilson[1] aus Eisenchlorid und Platinchloridchlorwasserstoffsäure eine Verbindung erhalten, die als Doppelsalz geschrieben folgende Formel zeigt:

$$\mathrm{PtCl_4.FeCl_3.10^1/_2\ H_2O}.$$

Bei dieser Verbindung ist das Anion zweifellos $PtCl_6$, hiernach kann das Kation nur ein Komplex sein von einem Eisenatom und einem Chloratom mit einer bis jetzt nicht feststellbaren Menge Wasser. Die Formel des Salzes ist daher:

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **9** (1876), 1058.

$$\left[\mathrm{Fe}\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\(\mathrm{H_2O})_x\end{matrix}\right]\mathrm{PtCl_6} + y\,\mathrm{H_2O}.$$

Vermutlich enthält der Eisen-Chlor-Komplex, wie der entsprechende beim Chrom (siehe oben S. 12), 5 Mol. H_2O.

Ferner scheidet sich aus einer Lösung von Eisenchlorid und Antimonpentachlorid eine Verbindung $SbCl_5.FeCl_3.8H_2O$[1] aus. Das Anion in ihr ist zweifellos $SbCl_6$. Hiernach müssen die beiden Chloratome mit dem Eisenatom sich im Kation befinden, und es ist wahrscheinlich, daß dieses wie der entsprechende Komplex beim Chrom 4 Mol. H_2O enthält. Hiernach ist die Konstitution der Verbindung folgende:

$$\left[\mathrm{Fe}\begin{matrix}(\mathrm{H_2O})_4\\\mathrm{Cl_2}\end{matrix}\right]\mathrm{SbCl_6}.4\,\mathrm{H_2O}.$$

Welche Ferri-Chlor-Komplexe sich in den wässerigen Lösungen von Eisenchlorid befinden, hat sich bis jetzt nicht feststellen lassen.

Was die Beständigkeit der unter den Aquosalzen in dieser Beziehung obenan stehenden Chromaquo-, bzw. Chromaquosäurerestkomplexe betrifft, so ist sie im Vergleich zu den Kationen zahlreicher Metallammoniakverbindungen klein. Namentlich erleiden die Kationen, welche Säurereste enthalten, ziemlich schnell Hydratation, so daß es in präparativer Hinsicht nur selten möglich ist, durch einfache Umsetzungen im Anion der Verbindung etwas zu ändern. Auch wird aus der wässerigen Lösung von allen durch Ammoniak sogleich Chromihydroxyd gefällt. Wesentlich beständiger, als diese Kationen sind die komplexen Metallanionen, die aus Schwermetallen und gewissen organischen Säuren bestehen. Hierher gehören die längst bekannten Verbindungen von Eisen, Chrom, Aluminium mit Cyanwasserstoff, Oxalsäure, Weinsäure, Brenzkatechin[2] usw.

In den letzten Jahren sind jedoch komplexe Kationen von Chrom und von Eisen mit organischen Säuren (Fettsäuren) aufgefunden worden, welche in Beziehung auf Beständigkeit den Metallammoniakverbindungen nicht nachstehen und bei zahlreichen Umsetzungen, auch mit verdünnten Säuren, erhalten bleiben. Aus wässerigen Lösungen dieser Verbindungen wird durch Ammoniak erst beim Kochen Chromhydroxyd gefällt. Es sind die von Wein-

[1] Weinland und Feige, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 255.
[2] Weinland und Binder, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **45** (1912), 148.

LAND und FIEDERER[1] und kurz darauf von A. WERNER[2] entdeckten Salze der grünen Hexaacetato-trichrom-base:

$$\left[Cr_3(CH_3COO)_6\right]\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}.$$

WEINLAND und DINKELACKER[3] haben von ihr eine Reihe von Salzen dargestellt, die alle das komplexe Kation $[Cr_3(CH_3COO)_6]$ enthalten. Die Base tritt vorwiegend einsäurig auf, es existieren aber auch sekundäre und tertiäre Salze. Von den primären seien das Chlorid, das Nitrat, das Acetat und das sehr charakteristische, prismatische Chloroplatinat erwähnt:

$$\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]Cl\,.\,8H_2O; \qquad NO_3\,.\,6H_2O; \qquad CH_3COO\,.\,6H_2O;$$

$$\frac{PtCl_6}{2}\,.\,5H_2O.$$

Von den sekundären das Chromat, das Chloridacetat und das Biacetat:

$$\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\OH\\H_2O\end{matrix}\right]CrO_4.6H_2O;\ \begin{matrix}CH_3COO\\Cl\end{matrix}.4H_2O;\ (CH_3COO)_2.3H_2O.$$

Von den tertiären das Bichromatacetat, das Chloridchromat und das Triacetat:

$$\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH_2)_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}Cr_2O_7\\CH_3COO\end{matrix};\ \begin{matrix}Cl\\CrO_4\end{matrix}.2H_2O;\ (CH_3COO)_3.H_2O.$$

Sämtliche Salze mit farblosen Säuren sind grün.

Außer dieser Hexaacetato-trichrom-base haben WEINLAND und FIEDERER[4] Salze einer Hexapropionato-trichrom-base und WEINLAND und DINKELACKER[5] noch solche einer Hexaformiato-trichrom-base erhalten. Außerdem hat WERNER[6] Salze gleichfalls der Formiato- und Propionato- und außerdem der Butyratobase dargestellt, dann auch noch Salze von Basen mit den folgenden Fettsäuren bis zur Nonylsäure, sowie mit Chlor- und Bromessigsäure.

---

[1] FIEDERER, Inaugural-Diss., Tübingen 1908.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **41** (1908), 3447.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 2997.
[4] FIEDERER, Inaugural-Diss., Tübingen 1908.
[5] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 3004.
[6] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **41** (1908), 3449, 3450.

Weinland und Gussmann[1] haben sodann die dieser Chrombase entsprechende Eisenbase erhalten und von ihr eine Anzahl Salze dargestellt, von denen die folgenden angegeben seien:

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]NO_3 . 4H_2O;\quad \frac{PtCl_6}{2} . 5H_2O;\quad CH_3COO . H_2O;$$

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\OH\end{matrix}\right](CH_3COO)_2;\qquad \left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH_2)_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}Cr_2O_7\\CH_3COO\end{matrix}.$$

Das Biacetat ist wasserfrei, obwohl es nach der Hydroxotheorie von Pfeiffer und Werner 1 Mol. H_2O enthalten müßte. Das Chloroplatinat ist isomorph mit demjenigen der Chrombase. Die Bildung dieses Kations liegt der bekannten Essigsäurereaktion mit Eisenchlorid zugrunde, welche hiernach folgendermaßen zu formulieren ist:

$$3FeCl_3 + 9CH_3COONa + 2H_2O = 9NaCl + \left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]CH_3COO + 2CH_3COOH.$$

Die sogenannte basische Fällung muß als eine Zersetzung dieses Kations angesehen werden. Es zeigte sich, daß die Zusammensetzung der Fällungen bei wechselnden Mengen von Wasser und Natriumacetat ziemlich gleich ist und annähernd der Formel $Fe_3(CH_3COO)(OH)_2O_3$ entspricht. Die basische Fällung muß daher folgendermaßen formuliert werden:

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]CH_3COO + 3H_2O = Fe_3(CH_3COO)(OH)_2O_3 + 6CH_3COOH.$$

Ferner haben Weinland und Gussmann[2] Kationen dargestellt, welche gleichzeitig Chrom und Eisen enthalten, und zwar Salze einer Hexaacetato-dichromi-ferri-base und einer Hexaacetato-chromi-diferri-Base. Die Salze der ersteren sind rotviolett, die der letzteren rotbraun. Sie liefern dasselbe Chloroplatinat, wie die Chromi- und Ferribase.

Durch Einwirkung von Pyridin auf das Biacetat der Hexaacetato-trichromibase haben Weinland und Gussmann[3] Pyri-

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 3881.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 3883.
[3] *Z. anorg. Chem.* **67** (1910), 167.

din in diese Base einzuführen vermocht, und zwar drei Moleküle. Hierbei trat kein Essigsäurerest aus dem Kation aus. Die Salze dieser neuen Base sind blaßgrün. Sie sind schwerer löslich, als die der pyridinfreien Base. Die Tripyridinbase ist eine stärkere Base, als die pyridinfreie Hexaacetato-trichromi-base, sie ist imstande, ein Cyanid und ein Karbonat zu bilden.

A. Werner[1] hat ausgehend vom Chloro-pentammin-chromchlorid Salze einer Hexaacetato-trichromi-base mit 1 Mol. NH_3 erhalten, welche grün und sehr leicht löslich sind. Er formuliert z. B. das Nitrat folgendermaßen:

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ Cr_3(OH)_2\\ H_2O\\ NH_3\end{matrix}\right]NO_3.$$

Durch Einwirkung von Pyridin auf das Acetat der Hexaacetato-triferri-base wurde von Weinland und Gussmann[2] ein pyridinhaltiger Eisenacetatokomplex erhalten, der aber nicht mehr drei Fe-Atome im Komplex enthält, sondern zwei oder vier. Das Jodid dieser Base besitzt folgende Formel:

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\ Fe_2(C_5H_5N)_2\\ OH\end{matrix}\right]\begin{matrix}CH_3COO\\ J\end{matrix}.$$

Die Salze dieser Base mit farblosen Säuren sind braungelb.

Außer der grünen Hexapropionato-trichrom-base ist sodann von Weinland und Höhn[3] eine violette Propionatochrombase aufgefunden worden, welche auf drei Cr-Atome nur fünf Propionatoreste enthält. Besonders gut kristallisiert ist das Bipropionat dieser Base:

$$\left[\begin{matrix}(C_2H_5COO)_5\\ Cr_3(OH)_2\\ (H_2O)_2\end{matrix}\right](C_2H_5COO)_2.$$

Die Salze dieser Base sind bemerkenswerterweise in Äther leicht löslich.

Endlich haben Weinland und Gussmann[4] noch ein sehr basisches, violettes, in Bi-Pyramiden kristallisierendes Chromi-

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **41** (1908), 3451.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **43** (1910), 2144.
[3] *Z. anorg. Chem.* **69** (1910), 158.
[4] *Z. anorg. Chem.* **69** (1911), 217.

acetat der Formel $Cr_2(CH_3COO)_3(OH)_3 . 9H_2O$ aufgefunden. Über seine Konstitution ist aber noch nichts festgestellt worden.

Des weiteren hat Recoura[1] mehrere Acetate mit teilweise fester gebundener Essigsäure beschrieben, die er als komplexe Chromiessigsäuren ansieht, nämlich:

1. eine grüne Verbindung, die er als feste Masse erhielt und die er als „grüne Chromi-mono-essigsäure" bezeichnet: $Cr_2(CH_3COO)_4 O.(CH_3COOH)_2$;

2. ein violettes Acetat der Formel $Cr(CH_3COO)_2(OH).CH_3COOH$, welches er „violette Chromi-mono-essigsäure" nennt. Diese Verbindung erhielt er in violetten Blättchen;

3. ein violettes Acetat der Formel $Cr(CH_3COO)(OH)_2.(CH_3COOH)_2$, die „Chromi-di-essigsäure". Diese Verbindung wurde von Recoura[2] nur in Lösung erhalten.

Endlich beschreibt Colson[3] ein basisches, violettes Acetat der Formel $Cr_2(CH_3COO)_4O.2H_2O$ als violette, amorphe Blättchen.

Dies war, als ich meine Experimentaluntersuchung begann, bekannt.

Ich habe fürs erste konstatiert, daß man ebenso wie drei Pyridinmoleküle auch 3 Mol. NH_3 in die Hexaacetato-trichrombase unter bestimmten Umständen einführen kann.

Ferner habe ich für die oben (S. 17) erwähnte Monammin-hexaacetato-trichrom-base eine einfachere und durchsichtigere Darstellungsweise aufgefunden.

Bei der Untersuchung über den Eintritt von Ammoniak in die Hexaacetato-trichrom-base habe ich Andeutungen erhalten, daß auch 2 Mol. NH_3 in diese Base einzutreten vermögen.

Sodann habe ich beobachtet, daß beim Versuche, das Rhodanid der grünen Hexaacetatobase darzustellen, ein Rhodanrest in den Komplex eintritt, wodurch ein Körper entsteht, der in wässeriger Lösung nicht dissoziiert ist, wie das Trinitro-triamminkobalt (siehe S. 9). Dieser Rhodanatokörper bildet die erste derartige Verbindung unter den bis jetzt bekannten Chromacetatoreihen.

Weiterhin war es mir möglich, aus der bei mehrmaligem Eindampfen der wässerigen Lösung der Acetate der grünen Hexa-

[1] *Compt. rend.* **129** (1899), 160. 209. 290.
[2] *Compt. rend.* **129** (1899), 159. 288.
[3] *Compt. rend.* **141** (1905), 332. 1026.

acetato-trichromi-base entstehenden violetten Flüssigkeit Salze einer blau-violetten Pentaacetato-trichromi-base zu isolieren, die durch die Bildung zahlreicher Acetate und überhaupt durch Kristallisationskraft ihrer Salze ausgezeichnet ist.

Ferner wies ich von dem oben erwähnten, von WEINLAND und GUSSMANN dargestellten, basischen, violetten Chromiacetat der Formel $Cr_2(CH_3COO)_3(OH)_3 . 9\,H_2O$ nach, daß es wie die anderen Chromiacetatokomplexe drei Cr-Atome enthält, und daß ihm höchstwahrscheinlich ein Kation von drei Cr-Atomen und drei Essigsäureresten zugrunde liegt.

Ich fand außerdem, daß in dieses Kation unter bestimmten Bedingungen Ammoniak einzutreten vermag.

Schließlich beobachtete ich Verbindungen, die Salze von gleichzeitig zwei Basen vorstellen, nämlich ein Doppelacetat der grünen Hexaacetatobase und der violetten Pentaacetato-trichromi-base, sowie ein Sulfat der grünen Hexaacetatobase und der violetten Triacetato-trichromi-base.

Unter den zahlreichen, von mir aufgefundenen Chromiacetaten sind mehrere unter sich und mit anderen Chromiacetaten isomer.

Allgemeiner Teil.

I. Über Salze einer Triammin-hexaacetato-trichromi-base.

Während sich Pyridin in das von Weinland und Dinkelacker[1] dargestellte Biacetat der grünen Hexaacetato-trichrombase direkt einführen läßt, indem man, wie Weinland und Gussmann[2] konstatiert haben, dieses Salz mit Pyridin behandelt, gelingt die Einführung von Ammoniak durch direktes Einleiten von Ammoniakgas in die wässerige Lösung des oben genannten Biacetats nicht, da hierbei nach einiger Zeit Chromihydroxyd gefällt wird. Der Eintritt von Ammoniak läßt sich dagegen bewerkstelligen, wenn man entweder in die absolut-alkoholische Lösung des Biacetats oder des sehr gut kristallisierenden Chlorids der Hexaacetato-trichrombase trockenes Ammoniakgas einleitet, oder wenn man die wässerige Lösung des Biacetats mit Ammoniumacetat und starkem Ammoniak versetzt. Die Bildung der ammoniakhaltigen Komplexe braucht einige Zeit, etwa $^1/_2$—1 Tag. Die Lösungen werden hierbei olivgrün. Von den Reaktionsprodukten vermochte ich bis jetzt eine Base mit 3 Mol. NH_3 in der Form von Salzen zu isolieren. Die Base ist charakterisiert durch relative Schwerlöslichkeit zahlreicher Salze im Vergleich zur ammoniakfreien Base. Schwerlöslich ist z. B. das Rhodanid, Perchlorat, Perjodid, Jodid, Bromid, Chloroplatinat, Phosphormolybdänat, Quecksilberjodiddoppelsalz und Pikrat, leichter löslich sind das Acetat, Karbonat, Chlorid, Sulfat, Nitrat u. a. m. Ich habe die Salze direkt durch Zusatz des Alkalisalzes der betreffenden Säure zu den, wie oben beschrieben, erhaltenen Lösungen (event. nach teilweiser Konzentration) dargestellt (siehe die Einzelheiten im Experimentellen Teile S. 55).

Sie enthielten meist einen Säurerest auf 1 Mol. der Base, es existieren aber auch solche mit zwei Säureresten. Das Kation enthält, wie in der ursprünglichen Base noch sechs Essigsäurereste. Folgende Salze habe ich analysiert:

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ Cr_3\,(OH)_2\\ (NH_3)_3\end{matrix}\right] J; \quad Br.\,1\,H_2O; \quad Cl.\,2\,H_2O;$$

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 3009.
[2] *Z. anorg. Chem.* **67** (1910), 167.

$$\left\{2\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ Cr_3(OH)_2\\ (NH_3)_3\end{matrix}\right]J + \left[\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ Cr_3\,OH\\ (NH_3)_3\end{matrix}\right]\begin{matrix}J\\ CH_3COO\end{matrix}\right\}\cdot 2H_2O.$$

Von diesen Salzen ist zum qualitativen Nachweis am geeignetsten das schwerlösliche Jodid, das unter dem Mikroskop längliche, sechsseitige Tafeln und Durchkreuzungszwillinge bildet. Keins der von mir wiederholt dargestellten Salze enthielt weniger als sechs Essigsäurereste, woraus ich schließe, daß auch im neuen Kation sechs Essigsäurereste vorhanden sind. Dies war auch bei der von Weinland und Gussmann erhaltenen Tripyridinbase der Fall. Überhaupt gleichen die Triamminsalze den Tripyridinverbindungen. Über die Konstitution des Kations läßt sich ebenso wenig wie bei den pyridinhaltigen eine Angabe machen.

Was die Eigenschaften der Salze betrifft, so sind diejenigen mit farblosen Säuren in festem und kleinkristallinischem Zustande blaßgrünlich gefärbt. Großkristallisiert habe ich kein Salz erhalten können. Ihre wässerige Lösung ist olivgrün, während die der Salze der Tripyridin-hexaacetato-base im durchfallenden Lichte dichroitisch grün und rot ist. Die wässerige Lösung der primären und sekundären Salze reagiert neutral. Versucht man eins der Salze aus kaltem Wasser oder Methylalkohol umzukristallisieren, so erhält man ammoniakärmere Verbindungen. Ob hierbei Kationen mit 2 oder mit 1 Mol. NH_3 sich bilden, habe ich nicht mit Sicherheit entscheiden können. Zwar fällt Jodkalium aus Lösungen, die einige Zeit gestanden haben, gut kristallisierte Jodide aus, die gelegentlich 2 Mol. NH_3 enthalten, aber diese Jodide liefern beim Umfällen meistens wieder ammoniakreichere Salze, so daß es möglich ist, daß die Salze mit 2 Mol. NH_3 Doppelverbindungen von solchen mit 3 und 1 Mol. NH_3, oder solche mit 3 Mol. NH_3 und ammoniakfreien Salzen vorstellen. Ebenso schied sich aus einer konzentrierten, mit viel Ammoniumacetat und starkem Ammoniak versetzten Lösung des Biacetats der Hexaacetatobase ein Acetat in schönen, paketförmig aggregierten, blaßgrünen Kriställchen aus, dessen Ammoniakgehalt meist zwischen 2 und 3 Mol. schwankte, in einigen Fällen aber auch unter 2 Mol. herunterging. Aus mehreren von ihnen stellte ich Jodide dar, die zwar unter dem Mikroskop einen einheitlichen Eindruck machten, aber im Ammoniakgehalt ebenfalls zwischen 2 und 3 Mol. schwankten. Auch war das Verhältnis von Cr zu NH_3 im Jodid fast stets ein anderes, als im Ausgangsmaterial. Es war

mir auch aus diesem Acetat nicht möglich, Salze mit 2 Mol. NH_3 im Kation darzustellen.

Ebensowenig war ich imstande, aus den Triamminsalzen die Monamminsalze von Werner (siehe oben S. 17) zu gewinnen. Läßt man nämlich die wässerige Lösung eines der Salze längere Zeit stehen, so gibt schließlich Jodkalium keine Fällung mehr, und man würde erwarten können, daß man aus dieser Lösung jetzt ein Salz mit 1 Mol. NH_3 zu isolieren vermöchte. Das ist aber nicht der Fall.

Dagegen sei hier erwähnt, daß ich das Acetat der Werner-schen Monammin-hexaacetato-base in der Art darzustellen vermochte, daß ich das Biacetat der Hexaacetatobase in konzentrierter, wässeriger Lösung nur mit Ammoniumacetat (ohne Zusatz von Ammoniak) behandelte (siehe unten S. 25).

Aus wässerigen Lösungen von Salzen der Triammin-hexaacetatobase scheidet sich auch bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur kein Chromihydroxyd aus, auch findet keine Änderung der Reaktion und der Farbe statt. Beim Erhitzen der Lösungen zum Sieden und längerem Kochen tritt ebenfalls keine Abscheidung von Chromihydroxyd ein, auch wird kein Ammoniak frei, aber die Lösung färbt sich blaugrün und nimmt Opaleszenz an. Die Reaktion ist nach wie vor neutral.

Versetzt man die wässerige Lösung eines der Triamminsalze mit Ammoniak in der Kälte, so wird die Lösung bei längerem Stehen schmutzig-violett, später blaugrün, und es scheidet sich im Verlaufe von 24 Stunden etwas Chromihydroxyd ab. Erhitzt man jedoch zum Sieden, so tritt bald Fällung von Chromihydroxyd ein; aber diese wird erst durch längeres Kochen vollständig. Alkalien und Alkalikarbonate fällen bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Beim Kochen wird jedoch allmählich Chromihydroxyd niedergeschlagen.

Mineralsäuren zersetzen die Salze in wässeriger Lösung beim Stehen langsam, beim Erhitzen schneller unter Bildung des betreffenden Chromisalzes; Ammoniak fällt aus Lösungen, welche ein solches enthalten, sogleich Chromihydroxyd.

Der basische Charakter der Hexaacetatobase wird, wie es beim Eintritt der Pyridinmoleküle der Fall war, so auch beim Eintritt der Ammoniakmoleküle verstärkt. Die Triamminbase ist imstande, ein Cyanid und ein Karbonat zu bilden, wozu die ammoniakfreie Base nicht befähigt ist. Außerdem fallen auch in verdünnter wässeriger Lösung sekundäre Salze aus.

Ich habe endlich noch folgende Salze der Triamminbase durch

Zusatz des Alkalisalzes der betreffenden Säure zu der wässerig-ammoniakalischen Lösung ihres Acetats dargestellt:

Sulfat, mit Natriumsulfat, hellgrüne, kleine Nadeln, sehr leicht löslich.

Thiosulfat, mit Natriumthiosulfat, hellgrüne, kleine, kurze Stäbchen und Durchkreuzungszwillinge, leicht löslich.

Fluorid, mit Kaliumfluorid, hellgrüne, kurze Nadeln, leicht löslich.

Perjodid, mit Jodjodkalium, braungelbe, kleine Würfel, sehr schwer löslich.

Perchlorat, mit Natriumperchlorat, hellgrünes Pulver, sehr schwer löslich.

Nitrat, mit Natriumnitrat, hellgrüne, sehr lange, schmale, dachförmig begrenzte Tafeln, Durchkreuzungszwillinge, ziemlich leicht löslich.

Nitrit, mit Kaliumnitrit, hellgrüne, kleine Würfel, ziemlich schwer löslich.

Karbonat, mit Natriumkarbonat, hellgrüne, kurze Stäbchen, ziemlich leicht löslich.

Phosphat, mit primärem Ammoniumphosphat, hellgrüne, feine Körnchen, sehr leicht löslich.

Molybdänat, mit Ammoniummolybdänat, hell-olivgrüne, quadratförmige, meist aggregierte Blättchen, ziemlich schwer löslich.

Permanganat, mit Kaliumpermanganat, rosarotes Pulver, ziemlich schwer löslich.

Phosphormolybdänat, mit Phosphormolybdänsäure, blaß gelbgrüne, sehr feine Körnchen, sehr schwer löslich.

Quecksilberjodiddoppelsalz, mit Quecksilberjodidjodkalium, hellgrüne, fast weiße, sehr kleine Stäbchen, äußerst schwer löslich.

Tetranitro-diammin-kobaltiat, mit Ammoniumtetranitro-diammin-kobaltiat, gelbgrüne, metallisch glänzende, große quadratförmige, dünne Blättchen, teils mit abgeschnittenen Ecken und einspringenden Seitenkanten.

Ferrocyanid, mit Kaliumferrocyanid, hellgrüne, quadratförmige, häufig aggregierte Blättchen, leicht löslich.

Kobalticyanid, mit Kaliumkobalticyanid, hellgrüne, dicke, meist sternförmig aggregierte Nädelchen, weniger leicht löslich.

Cyanid, mit Cyankalium, hellgrünes, feines Pulver, leicht löslich.

Rhodanid, mit Rhodankalium, hellgrüne, feine Nadeln, sehr schwer löslich.

Chloroplatinat, mit Natriumchloroplatinat, hellgrüne, längliche, schräg abgeschnittene Platten, die häufig fächerförmig aggregiert sind, ziemlich wenig löslich.

Formiat, mit Ammoniumformiat, hell olivgrüne, metallisch glänzende, sehr dünne rechteckige Täfelchen mit nur wenig abgeschnittenen Ecken, leicht löslich.

Acetat, mit Ammoniumacetat, hell olivgrüne, metallisch glänzende, große, dünne, quadratförmige Blätter, leicht löslich.

Oxalat, mit Kaliumoxalat, hellgrüne, sehr dünne, sechsseitige Täfelchen, häufig zu Aggregaten kombiniert, leicht löslich.

Pikrat, mit Pikrinsäure, gelbgrüne flache Tafeln, doppelt bis dreimal so lang als breit, mit trichterförmiger Begrenzung, Durchkreuzungszwillinge, sehr schwer löslich.

II. Über Salze der Monammin-hexaacetato-trichromi-base.

Wie in der Einleitung (S. 17) mitgeteilt, hat WERNER,[1] ausgehend vom Chloro-pentammin-chromchlorid Salze einer Monammin-hexaacetato-trichrom-base erhalten. Er erhitzte Chloro-pentammin-chromchlorid mit Rhodankalium und Eisessig und gelangte auf umständlichem Wege zu einer Rhodanato-monammin-hexa-acetato-trichrom-Verbindung von der Formel:

$$\begin{bmatrix} NH_3 \\ NCS \end{bmatrix} Cr_3 \begin{matrix} (OH)_2 \\ (O.CO.CH_3)_6 \end{matrix}.$$

Aus ihr stellte er mittels Salpetersäure das Nitrat der Monamminbase dar, wobei die Rhodanatogruppe eliminiert wurde:

$$\begin{bmatrix} NH_3 \\ H_2O \end{bmatrix} Cr_3 \begin{matrix} (OH)_2 \\ (O.CO.CH_3)_6 \end{matrix} NO_3.$$

Aus diesem Nitrat gewann er sodann das Jodid derselben Base.

Ich beobachtete, daß man ein Acetat dieser Base viel einfacher durch Erhitzen einer Lösung des oft genannten Biacetats der Hexaacetato-trichrombase mit Ammoniumacetat auf dem Wasserbade erhält. Dieses Acetat stellt eine Verbindung von 3 Mol. des Monoacetats der Monamminbase mit 1 Mol. Biacetat der ammoniakfreien Hexaacetatobase vor:

$$\left\{3\left[\begin{matrix} (CH_3COO)_6 \\ Cr_3(OH)_2 \\ NH_3 \end{matrix}\right] CH_3COO + \left[Cr_3 \begin{matrix} (CH_3COO)_6 \\ OH \end{matrix}\right](CH_3COO)_2\right\}.4H_2O.$$

Dieses Salz ist in kaltem Wasser zwar langsam, aber doch reichlich löslich. In heißem Wasser löst es sich schnell. Aus beiden Lösungen erhält man beim Verdunsten das Salz nicht wieder zurück. Aus den in der Kälte[2] bereiteten Lösungen kann man mittels Jodkalium und Natriumperchlorat die betreffenden Salze der Monamminbase fällen, welchen folgende Formeln zukommen:

$$\left[\begin{matrix} (CH_3COO)_6 \\ Cr_3(OH)_2 \\ NH_3 \end{matrix}\right] J.2H_2O; \quad ClO_4.3H_2O.$$

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **41** (1908), 3451.

[2] Die in der Hitze bereiteten Lösungen enthalten die Monamminbase nicht mehr, denn sie geben mit den angeführten Salzen keine Fällungen.

Dagegen erhält man bemerkenswerterweise mittels Rhodankalium Salze, welche mehr als 1 Mol. NH_3 und zwar 1—2 Mol. im Molekül Rhodanid enthalten. Dies rührt wohl daher, daß das Monamminacetat in wässeriger Lösung Zersetzungen in dem Sinne erleidet, daß einerseits ammoniakfreie Hexaacetato-trichrombase und andererseits Triammin- und wohl auch Diammin-hexaacetatobase entstehen. Aus einer solchen Lösung fallen, da das Rhodanid der Triamminhexaacetatobase sehr schwer löslich ist, das Rhodanid der ammoniakfreien Hexaacetato-chrombase dagegen leicht löslich ist, ammoniakreichere Salze heraus, als der Monamminbase entspricht.

Auch ein Quecksilberjodiddoppelsalz, das ziemlich schwerlöslich ist, enthielt auf drei Cr-Atome etwa 1.7 Mol. NH_3. Desgleichen erhält man gelegentlich Jodide, welche zuviel Ammoniak aufweisen. Man vermeidet dies dadurch, daß man zuerst durch Zusatz von wenig Jodkalium das schwerlösliche Triamminjodid ausfällt und dann nach der Filtration durch weitere sehr reichliche Zugabe von Jodkalium das Monammin-hexaacetato-jodid abscheidet.

Die Salze der Monamminbase sind von grüner Farbe mit einem Stich ins Olivgrüne, sie zeigen frisch gefällt schönen Metallglanz.

III. Über eine Rhodanato-hexaacetato-trichromi-Verbindung.

Bei dem Versuche, das Rhodanid der Hexaacetato-trichromi-base durch Einwirkung von Rhodankalium auf die wässerige Lösung des Biacetats darzustellen, beobachtete ich, als ich die Lösung erwärmte, die Abscheidung eines grasgrünen, in Wasser ziemlich schwer löslichen Körpers. Die Untersuchung desselben ergab, daß er zwar die Zusammensetzung eines normalen Rhodanids hatte, daß er aber kein solches vorstellt, sondern vielmehr das Rhodan in nicht ionogener Bindung enthält. Denn seine methylalkoholische, mit Wasser unter Abkühlung verdünnte Lösung gibt mit Eisenchlorid nicht die bekannte Rotfärbung, diese tritt erst nach längerer Zeit auf. Desgleichen fällt Silbernitrat aus derselben Lösung ganz langsam Rhodansilber aus. Hiernach sind in dieser Verbindung sechs Essigsäurereste und der Rhodanrest direkt an das Chrom gebunden.

$$\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\\CNS\end{matrix}\right] + 3H_2O.$$

Sie gehört daher wahrscheinlich in die Gruppe der Verbindungen vom Typus des Trinitro-triammin-Kobalts (siehe oben S. 9). Selbstverständlich ist in ihr auch das Chrom gegen Ammoniak maskiert. Sie könnte aber auch, indem Wasser eintritt, eine Säure sein:

$$\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_3\\CNS\end{matrix}\right]H,$$

wofür ihre leichte Löslichkeit auch in verdünnten Basen (Ammoniak, Pyridin) zu sprechen scheint, sowie die Tatsache, daß von den drei Wassermolekülen im Vakuum über Schwefelsäure auch bei wochenlangem Liegen sich nicht mehr als zwei verflüchtigen.

Wie oben erwähnt, ist die Verbindung in kaltem Wasser schwer löslich. Indessen löst sich bei andauerndem Schütteln im Laufe eines halben Tages doch soviel, daß eine grüne Lösung entsteht. Diese enthält aber nicht mehr den Rhodanatokörper, sondern das Rhodanid der Hexaacetatobase, insofern sie mit Eisenchlorid und Silbernitrat sogleich die Rhodanreaktionen gibt. Dagegen ist

in der Lösung in verdünntem Ammoniak kurze Zeit nach ihrer Darstellung der Rhodanatokörper noch enthalten, denn sie gibt nach dem Ansäuern weder mit Eisenchlorid noch mit Silbernitrat eine Rhodanreaktion.

Diese Verbindung ist die erste derartige von der Trichromhexaacetato-Reihe. Ich habe vergebens versucht, andere Säurereste, als Rhodan in nicht ionogene Bindung zum Chrom zu bringen. Werner[1] hat ein Rhodanato-hexaacetato-monammin-trichrom erhalten (seine Formel siehe oben S. 25).

Höchstens wäre es möglich, daß das von Gussmann[2] und auch wiederholt von mir erhaltene, sehr schwerlösliche, grüne Acetat $Cr_3(CH_3COO)_7(OH)_2 . x H_2O$ in diese Reihe zu rechnen wäre. Es bildet sich beim längeren Erhitzen der Hexaacetatobase auf 100—110°. In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es unlöslich, und man kann daher nicht feststellen, ob wirklich kein Essigsäurerest in der Verbindung ionogen gebunden ist.

Der Rhodanatokörper bildet ein lebhaft grünes, kristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop quadratförmige Blättchen mit abgeschnittenen Ecken. In Wasser ist er, wie schon oben erwähnt, ziemlich schwer löslich. Die Lösung ist nur schwach grün gefärbt. Er ist dagegen leichtlöslich in Methyl- und Äthylalkohol und, wie oben erwähnt, in Basen, etwas weniger in Aceton, nicht in Eisessig, Äther und Chloroform. Die methylalkoholische, mit Wasser versetzte Lösung reagiert neutral.

Die Verbindung löst sich in konzentriertem, 20%igem Ammoniak ziemlich leicht; die Lösung ist zuerst grasgrün, wird dann blaugrün, nach einiger Zeit violett und gesteht schließlich zu einer graublauen Gallerte.

Von heißem Pyridin wird die Rhodanatoverbindung reichlich gelöst, man erhält hierbei eine olivgrüne Flüssigkeit. In kaltem Pyridin löst sich die Substanz ebenfalls reichlich; aus der Lösung kristallisiert beim Verdunsten des Pyridins das Rhodanid der Tripyridin-hexaacetato-trichromi-Base[3] in lang zugespitzten Doppelpyramiden von hellgrüner Farbe aus:

$$\left[Cr_3 \begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\\(C_5H_5N)_3\end{matrix}\right]CNS .$$

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **41** (1908), 3462.
[2] *Z. anorg. Chem.* **69** (1911), 220.
[3] Weinland und Gussmann, *Z. anorg. Chem.* **67** (1910), 174.

Von kalter Sodalösung wird die Rhodanatoverbindung nur wenig aufgenommen, die entstehende Lösung besitzt grüne Farbe. Behandelt man aber die Verbindung mit warmer Sodalösung, so löst sich mehr Substanz, als im ersteren Falle, die Farbe der Lösung ist jedoch blaugrün, was beweist, daß hierbei schon Zersetzung des Rhodanatokörpers eingetreten ist. Die Farbe der, wie oben beschrieben, in der Wärme dargestellten Lösung wird nach längerem Stehen blau, und nach ca. 24 Stunden erstarrt die Flüssigkeit zu einer hellblauen Gallerte.

IV. Über Salze einer violetten Pentaacetato-trichromi-base.

Bei der Darstellung des oben S. 21 erwähnten paketförmigen Acetats einer ammoniakhaltigen Hexaacetato-trichrombase beobachtete ich in einem Falle neben jenem grünen Salze einen violetten, in Nadeln kristallisierenden Körper. Wäscht man beide auf der Nutsche mit Alkohol, so kann man die violette Mutterlauge vollständig entfernen. Behandelt man jetzt den Filterrückstand mit Wasser, so löst sich lediglich der violette, nicht aber der grüne Körper. Aus der violetten Lösung scheidet sich dann auf Zusatz von Ammoniumacetat der erstere wieder aus. Durch eine Untersuchung über die Ursache des Auftretens dieser violetten Verbindung stellte sich heraus, daß man diese nur erhält, wenn man bei der Darstellung des paketförmigen Acetats von einem Biacetat der Hexaacetatobase ausgeht, das nicht lediglich, wie unten S. 55 beschrieben, durch Verdampfen der erstmals erhaltenen stark essigsauren Lösung dargestellt, sondern das so bereitet worden war, daß die wässerige Lösung des zuerst erhaltenen Biacetats auf dem Wasserbade verdampft und dieses Verfahren wiederholt wurde. Hierbei nimmt das grüne Biacetat einen Stich ins Violette an. Aus diesem Acetat erhält man den violetten, nadligen Körper in reichlicherer Ausbeute, und wenn zu dessen Lösung in Wasser außer Ammoniumacetat kein Ammoniak zugesetzt wurde, ohne Beimengung des paketförmigen Acetats.

Daß Lösungen des grünen Biacetats der Hexaacetatobase durch wiederholtes Eindampfen auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden Wassers schließlich rein violett werden, hat schon Weinland in Gemeinschaft mit Dinkelacker[1] und Gussmann[2] beobachtet. Und dem letzteren gelang es, ein sehr basisches violettes, tetragonal-oktaedrisches Acetat aus der violetten Lösung zu isolieren. Von diesem Acetat wird im V. Abschnitt die Rede sein.

Die Analyse des wie beschrieben zu erhaltenden violetten, nadligen Acetats ergab, daß in ihm auf sechs Cr-Atome 13 Essig-

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 3003.
[2] *Z. anorg. Chem.* **69** (1911), 217.

säurereste kommen und daß es frei ist von Ammoniak. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$Cr_6(CH_3COO)_{13}(OH)_5 . 12H_2O.$$

Versucht man es aus Wasser umzukristallisieren, so erhält man ein in sehr dicken, schiefwinkligen, dunkelvioletten Platten[1] kristallisierendes Acetat, welches essigsäureärmer ist und die Formel besitzt:

$$Cr_6(CH_3COO)_{12}(OH)_6 . 24H_2O.$$

Der Essigsäureverlust ist eine Folge der hydrolytischen Spaltung des ersten Acetats:

$$Cr_6(CH_3COO)_{13}(OH)_5 + H_2O = Cr_6(CH_3COO)_{12}(OH)_6 + CH_3COOH.$$

Löst man das letztere Acetat in Alkohol und verdünnter Essigsäure, so erhält man ein Acetat, das an Essigsäure reicher ist, als das erstmals erhaltene nadlige Acetat. Es enthält nämlich auf sechs Cr-Atome 16 Essigsäurereste und besitzt die Formel:

$$Cr_6(CH_3COO)_{16}(OH)_2 . 6H_2O.$$

Dasselbe Acetat mit anderem Wassergehalt scheidet sich aus einer Lösung des plattenförmigen, dunkelvioletten Acetats in Eisessig durch Zusatz von wasserfreiem Äther aus. Ihm kommt die Zusammensetzung

$$Cr_6(CH_3COO)_{16}(OH)_2 . 12H_2O \text{ zu.}$$

Aus einer Lösung des plattenförmigen Acetats in 100%igem Eisessig scheidet sich ein noch essigsäurereicheres Acetat ab von der Formel:

$$Cr_6(CH_3COO)_{18} . 10H_2O.$$

Diese sauren Acetate sind sämtlich violett gefärbt.

Beim Versuch, sie aus Wasser umzukristallisieren, verlieren die drei letzteren sauren Acetate, wie das nadlige, Essigsäure, und es scheidet sich wieder das plattenförmige Salz ab.

Das letztere ist durch seine Kristallform, sowie durch seine relative Schwerlöslichkeit ausgezeichnet. Es ist das leitende Salz der ganzen Reihe. Alle anderen Salze, die mehr Essigsäure im Anion enthalten und auch diejenigen mit Mineralsäuren, wie z. B.

[1] Einer freundlichen Mitteilung des Herrn Privatdozenten Dr. Lang, Assistent am Geologisch-mineralogischen Institut zu Tübingen, zufolge stellen die Platten Spaltstücke von Rhomboedern vor.

das Chloridacetat, geben dieses Acetat bei der Behandlung mit heißem Wasser unter Abspaltung der betreffenden Säure durch hydrolytische Dissoziation. Man kann es auch, ohne vorher das nadlige Acetat darzustellen, direkt aus dem Biacetat der Hexaacetatobase gewinnen (siehe die Einzelheiten im Experimentellen Teil). Außerdem läßt es sich aus dem oben (S. 30) zitierten essigsäurearmen violetten, bipyramidalen Chromiacetat durch Behandeln mit verdünnter Essigsäure erhalten (siehe unten S. 48 im V. Abschnitt und S. 81 im Experimentellen Teil).

Das plattenförmige Acetat ist in Wasser von 17.5° im Verhältnis 1 : 21.5 löslich. Die anderen Acetate sind darin viel leichter löslich, und so kommt es, daß aus ihren konzentrierten Lösungen jenes sich ausscheidet.

Gegen Methylalkohol zeigt das plattenförmige Acetat ein sehr interessantes Verhalten: Übergießt man es mit diesem Alkohol, so findet im Moment des Zusammentreffens Lösung statt, aber sogleich scheidet sich ein hellviolettes Salz aus, welches das wasserärmere Hydrat

$$Cr_6(CH_3COO)_{12}(OH)_6 . 12\,H_2O$$

vorstellt. Die anderen Acetate zeigen diese Erscheinung nicht, sie lösen sich in Methyl- und auch in Äthylalkohol nur sehr wenig. Das beste Lösungsmittel für das plattenförmige Acetat ist Eisessig; in dieser Lösung befinden sich natürlich saure Acetate.

Die wässerige Lösung von allen dieser Reihe angehörenden Acetaten wird von Ammoniak in der Kälte nicht sogleich gefällt, und auch beim Erwärmen tritt die Fällung langsamer ein, als bei der grünen Hexaacetatobase. Hieraus geht hervor, daß auch in diesen violetten Acetaten ein sehr beständiger Chrom-Essigsäurekomplex vorhanden ist.[1]

Die Zusammensetzung dieses Komplexes mußte nun festgestellt werden, d. h. es war zu ermitteln, wie viele von den Essigsäureresten ionogen und wie viele direkt an das Chrom gebunden sind und weiter, ob das komplexe Kation nicht, wie bei der grünen

[1] Ob die in der Einleitung S. 18 erwähnten violetten, von Recoura bzw. Colson erhaltenen Acetate, nämlich ein als Blättchen beschriebenes, ein amorphes und ein nur in Lösungen festgestelltes Salz in diese Reihe gehören, habe ich nicht untersucht. Aus ihrer wässerigen Lösung wird nach den Angaben der beiden Autoren durch Alkalien kein Chrom gefällt. Über die Formeln dieser Salze siehe oben S. 18.

Trichrom-hexaacetato-base drei Cr-Atome enthält und daher obige Formeln halbiert werden müssen. Hierzu suchte ich den oder die Essigsäurereste des Anions durch andere Säurereste zu ersetzen. Hierbei fand ich, daß die von mir in reinem Zustand isolierten Salze mit Ausnahme des Formiats nach der allgemeinen Formel

$$Cr_6(CH_3COO)_{12}(OH)_5.X^1$$

zusammengesetzt sind, nämlich das

Chlorid, $Cr_6(CH_3COO)_{12}(OH)_5Cl.11H_2O$;

Bromid, $Cr_6(CH_3COO)_{12}(OH)_5Br.12H_2O$;

Sulfat, $Cr_6(CH_3COO)_{12}(OH)_5\frac{SO_4}{2}.14.5H_2O$.

Denkt man sich in diesen Salzen den Rest X durch Essigsäure ersetzt, so gelangt man zu dem Acetat der Formel $Cr_6(CH_3COO)_{12}.(OH)_5(CH_3COO)$, welches in dem erstmals erhaltenen nadelförmigen Acetat vorliegt.

Ein von mir dargestelltes Formiat enthielt gleichfalls 12 Essigsäurereste auf sechs Cr-Atome, aber zwei Ameisensäurereste:

$$Cr_6(CH_3COO)_{12}(OH)_4(HCOO)_2.18H_2O.$$

Was die Darstellung dieser Salze betrifft, so erhält man diejenigen mit den Mineralsäuren, indem man eine gesättigte Lösung des nadligen oder plattenförmigen Acetats mit einem geringen Überschuß der betreffenden Säure versetzt und über Schwefelsäure im Vakuum verdampfen läßt. Hierbei erweist sich das violette Kation als ziemlich beständig, nur wenn die Lösung zu lange steht oder bei großem Überschuß an Mineralsäure wird sie grün, indem sich das Chromisalz der betreffenden Säure bildet. Die Lösung wird dann durch Ammoniak sogleich gefällt. Man kann auch mit einem größeren Überschuß an Mineralsäure arbeiten, wenn man dafür Sorge trägt, daß das darzustellende Salz sich sogleich abscheidet; dies ist der Fall, wenn man das plattenförmige Acetat mit der betreffenden, ziemlich konzentrierten Mineralsäure in nicht zu großer Menge zerreibt. Nach kurzer Zeit erhält man dann einen Brei des neuen Salzes.

Das Formiat bereitet man ebenfalls durch Zerreiben des plattenförmigen Acetats mit 85%iger Ameisensäure, wobei sich dieses in das in feinen Nadeln kristallisierende Formiat verwandelt.

[1] X = einwertiger Säurerest.

Ich habe zahlreiche Versuche unter weitgehender Änderung der Darstellungsweise angestellt, ob sich nicht Salze, besonders Chloride und Bromide erhalten lassen, welche auf sechs Cr-Atome weniger als zwölf Essigsäurereste enthielten. Dies gelang aber nicht. Auch viele andere Säuren, die z. B. mit der grünen Hexaacetatobase teilweise typische Salze bilden, wie die Platinchlorwasserstoffsäure, die Chromsäure, die Phosphorsäure, die Oxalsäure und die Molybdänsäure lieferten weder als solche noch in Form von Salzen mit dem plattenförmigen Acetat ein entsprechendes Salz; speziell aus einer Lösung in Platinchlorwasserstoffsäure kristallisierte es unverändert wieder aus.

Hiernach erscheint es, als ob das Kation dieser Salze auf sechs Cr-Atome zwölf Essigsäurereste enthielte, und das plattenförmige Acetat $Cr_6(CH_3COO)_{12}(OH)_6 . 24H_2O$ wäre die freie Base. Dies erscheint mir indessen unwahrscheinlich, denn einmal reagiert seine wässerige Lösung nicht im geringsten alkalisch, sondern frisch bereitet neutral und nach einigen Tagen sauer. Sodann scheidet sich dieses Acetat aus essigsauren und auch aus mineralsauren Lösungen von Bromwasserstoffsäure, Platinchlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure) wieder aus, was für eine Base sehr ungewöhnlich wäre.

Wenn unter den von mir eingehaltenen Versuchsbedingungen zur Darstellung von Salzen mit anderen Säuren dieses Acetat oder die oben angeführten Salze mit zwölf Essigsäureresten auf sechs Cr-Atome die schwerlöslichsten Salze waren, dann brauchten trotzdem nicht die zwölf Essigsäurereste zum Kation zu gehören, sondern einer oder mehrere von ihnen konnten sich im Anion befinden.

Ich möchte nun zunächst die Frage erörtern, ob der Komplex sechs oder drei Chromatome enthält und sodann auf die Auseinandersetzung über die Zahl der zum Kation zu rechnenden Essigsäurereste wieder zurückkommen. Alle analytischen Befunde lassen sich mit drei und sechs Cr-Atomen formulieren.

Das plattenförmige Acetat $Cr_6(CH_3COO)_{12}(OH)_6 . 24H_2O$ ist mit drei Cr-Atomen formuliert:

$$Cr_3(CH_3COO)_6(OH)_3 . 12H_2O;$$

und entsprechend ist es bei den anderen Salzen:

$Cr_6(CH_3COO)_{16}(OH)_2 . 12H_2O$ ist $Cr_3(CH_3COO)_8(OH) . 6H_2O$;

$Cr_6(CH_3COO)_{18} . 10H_2O$ ist $Cr_3(CH_3COO)_9 . 5H_2O$;

$Cr_6(CH_3COO)_{13}(OH)_5 . 12H_2O$ ist $Cr_3(CH_3COO)_6(OH)_3 + Cr_3(CH_3COO)_7(OH)_2 + 12H_2O$;

$Cr_6(CH_3COO)_{12}(OH)_5Cl.11H_2O$ ist $Cr_3(CH_3COO)_6(OH)_3 + Cr_3(CH_3COO)_6(OH)_2Cl + 11H_2O$;

Das Bromid und das Sulfat sind dem letzteren Salze analog.

Derartige Doppelverbindungen, wie sie die zuletzt angeführten Salze vorstellen, sind bei diesen Chrom- und Eisen-Acetatokomplexen nicht selten. Es seien von ihnen folgende erwähnt:

1. Eine Verbindung von 3 Mol. des Chlorids der Hexaacetatobase mit 1 Mol. des Biacetats derselben:[1]

$$\left\{3\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]Cl + \left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\OH\end{matrix}\right](CH_3COO)_2\right\} + 30H_2O;$$

2. eine Verbindung von je 1 Mol. Mono- und Biacetat der Triferri-hexa-acetato-base:[2]

$$\left\{\left[Fe_3\begin{matrix}(CH_2COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]CH_3COO + \left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\OH\end{matrix}\right](CH_3COO)_2\right\} + 3H_2O.$$

Ich habe zur Entscheidung der Frage nach der Anzahl der zum Komplexe gehörenden Cr-Atome das Molekulargewicht des plattenförmigen Acetats, nachdem es über Schwefelsäure im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz entwässert war und noch 2 Mol. H_2O (für das Salz mit sechs Cr-Atomen) enthielt, auf kryoskopischem Wege in Wasser und in Acetophenon bestimmt. Ich erhielt in Wasser in einer etwa 0.5%igen Lösung den Wert 569; für $Cr_6(CH_3COO)_{12}(OH)_6.2H_2O$ hätte 1158 gefunden werden müssen. Wie man sieht, stimmt der gefundene Wert auf die einfache Formel, denn für $Cr_3(CH_3COO)_6.(OH)_3.H_2O$ berechnet sich der Wert 579. Bei der doppelten müßte man annehmen, daß eine weitgehende Dissoziation stattgefunden hätte, was unwahrscheinlich ist. In Acetophenon erhielt ich in etwa 0.5%iger Lösung den Wert 324, in etwa 1%iger Lösung 567 und in nicht ganz 1.5%iger den Wert 831. Diese Zahlenwerte sind also sehr von der Konzentration abhängig, jedenfalls sprechen sie aber nicht für 1 Mol. mit sechs Cr-Atomen. Wodurch der niedrige Wert von etwa 300 in den verdünnten Lösungen verursacht wird, läßt sich nicht mit Sicherheit angeben. An eine Dissoziation in ein Kation einerseits und in CH_3COO-Ionen andererseits kann man in Acetophenon wohl kaum denken. Eher kommt vielleicht ein Austritt von H_2O aus dem Kation in Betracht.

[1] Weinland und Dinkelacker, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 3012.

[2] *Z. anorg. Chem.* **67** (1910), 250.

Nach alledem sprechen die bei der Bestimmung des Molekulargewichtes gefundenen Werte mehr für das Kation mit drei Cr-Atomen, als für dasjenige mit sechs. Für dieses kann ferner noch angeführt werden, daß die grüne Base, aus welcher die violette entsteht, auch drei Cr-Atome im Kation enthält, daß weiterhin die violette Propionatobase von Weinland und Höhn[1] gleichfalls aus drei Cr-Atomen aufgebaut ist, und daß bis jetzt Kationen mit sechs Cr-Atomen nicht beobachtet worden sind. Es erscheint mir daher berechtigt, auch für die Salze der violetten Acetatochrombase ein Kation mit drei Cr-Atomen anzunehmen.

Ich komme jetzt auf die Frage zurück, ob einer oder mehrere von den sechs Essigsäureresten des plattenförmigen Acetats zum Anion gehören.

Die Gefrierpunktserniedrigung der wässerigen Lösung dieses Acetats hatte für das Molekulargewicht den Wert 569 ergeben, der für die Formel $Cr_3(CH_3COO)_6(OH)_3.H_2O = 579$ paßt. Hieraus geht hervor, daß die Dissoziation eines ionogenen Essigsäurerestes nur sehr klein sein kann, sonst hätte ein kleineres Molekulargewicht gefunden werden müssen. Daß die Verbindung sehr wenig dissoziiert ist, zeigte auch die sehr geringe elektrische Leitfähigkeit ihrer Lösung (in mol. n.-Lösung nach Werner[2]):

Temperatur 25°

v	μ
125	3.07
250	4.82
1000	9.15

Zum Vergleich habe ich die Leitfähigkeit einiger anderer Chromiacetate bestimmt, und zwar von dem Triacetat der Hexaquochrombase (S. 59), von dem Monoacetat der grünen Hexaacetatotrichrombase und von dem unten S. 40 genannten Acetat der grünen Hexaacetatobase und der violetten Base dieser Reihe.[3]

$[Cr(H_2O)_6](CH_3COO)_3$

Temperatur 25°

v	μ
125	82.65

[1] *Z. anorg. Chem.* **69** (1910), 158.

[2] *Ztschr. physik. Chem.* **12** (1893), 48; **21** (1896), 227.

[3] Siehe auch unten S. 49 die Leitfähigkeit des leitenden Salzes der nächsten Reihe.

$$[Cr_3(CH_3COO)_6]\begin{matrix}CH_3COO\\(OH)_2\end{matrix}$$

Eine Lösung dieses Salzes stellte ich aus dem Chlorid der grünen Base, welches leicht in reinem Zustand darstellbar ist (S. 62), und der berechneten Menge Silberacetat dar. Die Lösung war frei von Chlor- und Silberion.

Temperatur 25°

v	μ	
125	49.55	52.93
250	54.0	
500	55.6	

Acetat $Cr_3(CH_3COO)_{13}(OH)_5 . 10\,H_2O$.

v	μ
125	29.0

Wie man sieht, sind die Leitfähigkeiten dieser Acetate klein. Nach den Untersuchungen von Werner und Miolati zeigen Salze, die in vier Ionen gespalten sind, für $v = 125$ und $t = 25°$ Werte, die etwas über 300 liegen. Dagegen zeigt das hierzu gehörende Triacetat der Hexaquobase nur rund 83. Die Leitfähigkeiten der anderen Salze, welche in zwei Ionen gespalten sein könnten, sind ebenfalls klein, nämlich für $v = 125$ rund 50 und 29, während sonst ein in zwei Ionen zerfallendes Salz Werte von etwas über 100 aufweist. Am kleinsten ist die Leitfähigkeit des violetten, rhomboedrischen Acetats.

Aber auch andere Metallacetate zeigen geringe elektrische Leitfähigkeit. Ich setze die Werte der Äquivalentleitfähigkeit einiger Acetate nach dem Handbuch von R. Abegg hierher:

Temperatur 25°

	Calcium-acetat	Zink-acetat	Merkuri-acetat	Blei-acetat	Aluminium-acetat
v	μ	μ	μ	μ	μ
100	71.9	—	—	—	—
128	—	76.5	13.2	57.4	30.3
200	75	—	—	—	—
256	—	—	—	68.2	—
512	—	86.1	—	79.1	41.6

Es existieren hiernach sehr wenig leitende Acetate, und auch eine so kleine Leitfähigkeit, wie die bei dem violetten rhomboedrischen Salz beobachtete, ist daher möglich. Sieht man andererseits diese Verbindung nicht als ein Acetat an, so würde sie als eine Base aufzufassen sein. Diese müßte äußerst schwach sein.

Es läßt sich vorerst nicht mit Sicherheit entscheiden, welche von beiden Möglichkeiten zutrifft.

Für die Salze der violetten Trichromi-propionato-base hatten Weinland und Höhn früher nachgewiesen, daß nicht mehr als fünf Propionatoreste zum Kation gehören. Da aber die Salze dieser Base auf dieselbe Art und Weise aus der grünen Hexapropionatotrichrombase entstehen und gleichfalls violett sind, ist die Vermutung wohl berechtigt, daß auch die Salze der violetten Acetatotrichrombase nicht mehr als fünf Essigsäurereste im Kation enthalten. Ich möchte die Salze vorläufig einmal unter dieser Annahme formulieren. Es liegt ihnen dann die Base

$$\left[Cr_3 \begin{matrix}(CH_3COO)_5\\(OH)_4\end{matrix}\right]$$

zugrunde, wobei noch festzustellen ist, ob sämtliche 4OH-Gruppen basisch fungieren oder teilweise Ol-Gruppen im Sinne Werners[1] vorstellen, die zur Salzbildung nicht fähig sind. Von den von mir dargestellten Salzen enthält die Mehrzahl ein oder zwei Säurereste im Anion, ein Acetat dagegen drei und ein weiteres vier Essigsäurereste. Die Zusammensetzung dieses letzteren Acetats würde dafür sprechen, daß keine Hydroxylgruppe als Ol-Gruppe fungiert. Aber da saure Acetate einwertiger Basen existieren, wie Kalium-di- und Triacetat $CH_3COOK.CH_3COOH$ und $CH_3COOK.2CH_3COOH$, so könnte das Tetraacetat der Pentaacetatobase ein derartiges saures Salz sein und ebenso das Triacetat. In diesem Falle wären zwei Hydroxylgruppen als Ol-Gruppen anzusehen, da von den anderen Salzen keins mehr als zwei Säurereste im Anion enthält. Auch bei der von Weinland und Höhn[2] früher aufgefundenen Pentapropionato-trichromi-base,

$$\left[Cr_3 \begin{matrix}(CH_3CH_2COO)_5\\(OH)_4\end{matrix}\right],$$

sind Salze mit mehr als zwei Säureresten im Anion nicht beobachtet worden.

Was die Zahl der zum Kation gehörenden H_2O-Moleküle betrifft, so möchte ich eins dazu rechnen, denn ich habe gefunden, daß sowohl beim plattenförmigen, als auch beim nadelförmigen Acetat über Schwefelsäure im Vakuum je 1 Mol. H_2O auf das Kation $Cr_3(CH_3COO)_5$ zurückbleibt. Ferner beobachtete ich, daß das plattenförmige Acetat innerhalb 5 Stunden bei einer Temperatur

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **40** (1907), 2113.
[2] *Z. anorg. Chem.* **69** (1910), 158.

von 60° von 12 Mol. H_2O elf verlor, so daß wiederum eins beim Komplex zurückblieb. Dieses habe ich bei den folgenden Formeln dem Kation zuerteilt.

Was die Ol-Gruppen betrifft, so habe ich sie ins Kation der Formeln geschrieben, wie es bisher bei diesen komplexen Acetaten geschah.

Nach alledem sind im folgenden die oben genannten Salze unter Zugrundelegung der Base

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\ Cr_3(OH)_4\\ H_2O\end{matrix}\right]$$

formuliert. Hiernach ist das plattenförmige Acetat $Cr_3(CH_3COO)_6.(OH)_3.12H_2O$ das Monoacetat jener Base:

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\ Cr_3(OH)_3\\ H_2O\end{matrix}\right]CH_3COO.11H_2O;$$

dem sauren Acetat $Cr_3(CH_3COO)_8(OH).3$ bzw. $6H_2O$ kommt entsprechend folgende Formel zu:

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\ Cr_3(OH)_2\\ H_2O\end{matrix}\right]\begin{matrix}(CH_3COO)_2\\ CH_3COOH\end{matrix}.1H_2O \text{ bzw. } 4H_2O;$$

es ist das Triacetat der Base.

Das saure Acetat $Cr_3(CH_3COO)_9.5H_2O$ ist das Tetraacetat der Base:

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\ Cr_3(OH)_2\\ H_2O\end{matrix}\right]\begin{matrix}(CH_3COO)_2\\ (CH_3COOH)_2\end{matrix}.2H_2O.$$

Das nadelförmige Acetat $Cr_6(CH_3COO)_{13}(OH)_5.12H_2O$ muß als Doppelverbindung je eines Moleküls Mono- und Biacetat der Base aufgefaßt werden, es ist ein Sesquiacetat:

$$\left\{\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\ Cr_3(OH)_3\\ H_2O\end{matrix}\right]CH_3COO + \left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\ Cr_3(OH)_2\\ H_2O\end{matrix}\right](CH_3COO)_2\right\}.10H_2O.$$

Das Chlorid $Cr_6(CH_3COO)_{12}(OH)_5Cl.11H_2O$, das Bromid $Cr_6.(CH_3COO)_{12}(OH)_5Br.12H_2O$ und das Sulfat $Cr_6(CH_3COO)_{12}(OH)_5\frac{SO_4}{2}.16.5H_2O$ müßten ebenfalls als Doppelverbindungen von je 1 Mol. Monoacetat mit je 1 Mol. Chloridacetat usw. geschrieben werden:

$$\left\{\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\ Cr_3(OH)_3\\ H_2O\end{matrix}\right]CH_3COO + \left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\ Cr_3(OH)_2\\ H_2O\end{matrix}\right]\begin{matrix}CH_3COO\\ Cl\end{matrix}\right\}.9H_2O;$$

$$\left\{\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\ Cr_3(OH)_3\\ H_2O\end{matrix}\right]CH_3COO + \left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\ Cr_3(OH)_2\\ H_2O\end{matrix}\right]\begin{matrix}CH_3COO\\ Br\end{matrix}\right\}.10H_2O;^1$$

$$\left\{\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\ Cr_3(OH)_3\\ H_2O\end{matrix}\right]CH_3COO + \left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\ Cr_3(OH)_2\\ H_2O\end{matrix}\right]\begin{matrix}CH_3COO\\ \frac{SO_4}{2}\end{matrix}\right\}.14.5H_2O.$$

Das Formiat $Cr_3(CH_3COO)_6(OH)_2(HCOO).9H_2O$ ist das Formiatacetat der Base:

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\ Cr_3(OH)_2\\ H_2O\end{matrix}\right]\begin{matrix}CH_3COO\\ HCOO\end{matrix}.8H_2O.$$

Ich erwähne schließlich noch, daß ich außer den obigen Acetaten ein solches beobachtet habe, das dadurch interessant ist, daß es eine Doppelverbindung eines Acetats der grünen Hexaacetatobase mit einem Acetat der violetten Pentaacetatobase vorstellt. Es kommt ihm die Formel

$$Cr_6(CH_3COO)_{13}(OH)_5.10H_2O$$

zu. Löst man es in Wasser, so scheidet sich das ziemlich schwerlösliche, plattenförmige, violette Acetat der Pentaacetatobase aus, während die Mutterlauge grün wird. Diese gibt mit Platinchlorwasserstoffsäure das charakteristische Chloroplatinat[2] der Hexaacetatobase. Das Salz ist hiernach eine Doppelverbindung von je 1 Mol. des Monoacetats der beiden Basen:

$$\left\{\left[\begin{matrix}Cr_3(CH_3COO)_6\\ (OH)_2\end{matrix}\right]CH_3COO + \left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\ Cr_3(OH)_3\\ H_2O\end{matrix}\right]CH_3COO\right\}.9H_2O.$$

Monoacetat der grünen Base — Monoacetat der violetten Base

Ich erhielt das Salz als schwerlöslichen Körper beim Behandeln des Rückstandes, der beim zweimaligen Eindampfen einer wässerigen Lösung des grünen Biacetats der Hexaacetatobase (siehe S. 30) zurückbleibt, mit kaltem Alkohol. Es bildet sehr feine, schmutzig hellviolette Nädelchen, die sich ziemlich reichlich in Methylalkohol, besser in einem Gemisch von Chloroform und Methylalkohol lösen.

---

[1] Außer diesem Bromidacetat habe ich noch ein solches beobachtet, in dem auf 1 Mol. Monoacetat nicht 1 Mol. Bromidacetat, sondern 3 Mol. des letzteren kommen (siehe experimentellen Teil S. 88).

[2] Weinland und Dinkelacker, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 3009.

In Chloroform allein ist die Substanz wenig löslich, gar nicht in Aceton, Äther, Essigäther und Benzol.

Im folgenden seien die Eigenschaften der Salze der violetten Pentaacetatobase zusammengestellt. Sämtliche Salze mit farblosen Säuren sind rein violett. Sind die Kristalle stärker ausgebildet, so sind sie von tief dunkelvioletter Farbe. Von Wasser werden die Salze schwer benetzt. Die Löslichkeit des plattenförmigen Acetats in Wasser beträgt etwa 1 : 21.5 bei gewöhnlicher Temperatur. Die anderen Salze sind leichter löslich, aber da sie alle durch hydrolytische Spaltung in das plattenförmige Monoacetat übergehen, so scheidet sich dieses aus den Lösungen jener Salze nach einiger Zeit aus.

Die wässerige Lösung des Monoacetats reagiert anfangs neutral, diejenige der Salze mit mehr als einem Säurerest im Anion, wie die des Sesquiacetats und des Bromid- und Chloridacetats, sauer.

In Aceton ist das Monoacetat wenig löslich, alle anderen Salze sind darin schwer löslich. In Methylalkohol löst es sich vorübergehend reichlich unter baldiger Abscheidung eines wasserärmeren Salzes; dagegen lösen sich die anderen Salze in Methyl- und Äthylalkohol weniger als dieses oder kaum. Während in Pyridin nur das Monoacetat löslich ist, lösen sich die Acetate in Phenol sämtlich, weniger gut aber das Chlorid- und Bromidacetat; Acetophenon löst die Acetate leicht. In Äther sind alle Salze unlöslich im Gegensatz zu den Salzen der Pentapropionato-trichromi-base, die in Äther leicht löslich sind.

Die wässerige Lösung der Salze der Pentaacetatobase wird durch Ammoniak in der Kälte nicht gefällt, erst bei längerem Stehen scheidet sich wenig Chromihydroxyd aus, wobei die anfangs violette Lösung blaugrün wird. Erhitzt man mit Ammoniak, so tritt erst beim Kochen Fällung von Chromihydroxyd ein. Natronlauge fällt in der Kälte nichts, aber die Flüssigkeit färbt sich zuerst bräunlich und schließlich grün. Erhitzt man mit Natronlauge zum Sieden, so entsteht eine Fällung von Chromhydroxyd. Kalte Sodalösung färbt Lösungen der Salze rotviolett, ohne Chromhydroxyd zu fällen.

Gegen starke Säuren, wie Salzsäure, ist der Chrom-Essigsäurekomplex dieser Reihe ziemlich beständig. Mit wenig Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure lassen sich die Acetate sogar einige Zeit erwärmen, ohne daß der Komplex eine Zersetzung erleidet. Eine größere Menge dieser Säuren ertragen die Salze bei gewöhnlicher

Temperatur auch noch ziemlich lange. Beim Erhitzen tritt aber bald Verwandlung in Chromichlorid bzw. Bromid ein. (Vgl. hierzu die Darstellung der Salze der Base S. 33 und 86.)

Bei längerem Erhitzen mit verdünnter Essigsäure auf dem Wasserbade werden die Salze der violetten Pentaacetatobase in die grünen der Hexaacetatobase verwandelt,[1] welchletztere leicht durch das charakteristische Chloroplatinat identifiziert werden können. Andererseits bildet sich die violette Base beim Erhitzen der Acetate der grünen Hexaacetatobase mit Wasser. Die Bildung beider Basen ist daher eine umkehrbare Reaktion:

$$\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]CH_3COO + 2H_2O \rightleftarrows \left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\(OH)_3\\H_2O\end{matrix}\right]CH_3COO + CH_3COOH.$$

Verdampft man die Lösung der Acetate der violetten Pentaacetatobase zur Trockne und wiederholt dieses oftmals, so tritt abermals Essigsäure aus dem Kation aus, und man erhält Acetate einer essigsäureärmeren, gleichfalls violetten Base, von denen in Abschnitt V (S. 43) die Rede sein wird.

Die Acetate der violetten Pentaacetatoreihe sind z. T. isomer mit denen der grünen Reihe; da sie aber außerdem mit einigen Acetaten der im folgenden Abschnitt zu behandelnden Reihe isomer sind, werde ich diese Isomeriefälle im Abschnitt VI im Zusammenhang darstellen.

[1] Bemerkenswert ist, daß die Salze der Pentaacetatobase beim Kochen mit konzentrierter Essigsäure im Reagenzglas nicht in diejenigen der grünen Hexaacetatobase übergehen.

V. Über Salze einer violetten Triacetato-trichromi-base.

Wie oben S. 30 erwähnt, bilden sich beim zwei- bis dreimaligen Eindampfen der wässerigen Lösung eines Acetats der grünen Hexaacetatobase Acetate einer violetten Pentaacetatobase (Abschnitt IV); setzt man das Eindampfen dieser Lösung fort, so bleibt sie zunächst zwar violett, aber es tritt doch Verlust an Essigsäure ein, und es entstehen essigsäureärmere Komplexe.

Im folgenden wird von Salzen eines auf diese Weise entstandenen rotvioletten Komplexes die Rede sein, der höchstwahrscheinlich aus drei Cr-Atomen und drei Essigsäureresten besteht.

Das leitende Salz dieser Reihe hatte schon Gussmann[1] isoliert, es ist durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser und durch seine Kristallform ausgezeichnet. Es bildet tetragonale Bi-Pyramiden, die der oktaedrischen Form sehr angenähert sind.[2] Seine Farbe ist von der des Monoacetats der Pentaacetato-trichromibase etwas verschieden, es ist nämlich deutlich rotviolett. Gussmann erteilte dem Acetat nach der Analyse die Formel $Cr_2(CH_3COO)_3.(OH)_3.9H_2O$. Er gewann es 1. aus den, wie oben beschrieben, erhaltenen Lösungen, 2. aus den beim Erhitzen von Acetaten der grünen Hexaacetatobase mit wässerigem Pyridin entstehenden violetten Lösungen,[3] 3. aus einer bei gewöhnlicher Temperatur bereiteten Lösung von 1 Mol. Chromihydroxyd in 2 Mol. Essigsäure.

Ich fand, daß man auf folgenden Wegen zu diesem Acetat in besserer Ausbeute gelangt:

1. Nach einer Modifikation des ersten, von Gussmann angegebenen Verfahrens aus den violetten, durch wiederholtes Abdampfen des grünen Hexaacetatobiacetats mit Wasser entstehenden Lösungen, siehe die Einzelheiten im Experimentellen Teil S. 91.

2. Man verdünnt die bei der Darstellung des Sesquiacetats der Pentaacetatobase (Allgem. Teil S. 30) zurückbleibenden grünen[4]

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 69 (1911), 217.

[2] Nach einer freundlichen Mitteilung von Herrn Dr. Lang, Privatdozent am Geolog.-mineralogischen Institut zu Tübingen.

[3] Wobei sich Acetate der Tripyridin-hexaacetato-base ausscheiden. *Z. anorg. Chem.* 67 (1910), 167.

[4] Durch das Ammoniumacetat ist die Pentaacetatobase als Sesquiacetat abgeschieden worden, und die Mutterlauge enthält jetzt nur noch Acetate der grünen Hexaacetatobase.

Mutterlaugen, welche reich an Ammoniumacetat sind, mit viel Wasser und verdampft unter Ersetzung des Wassers diese Lösung mehrmals auf dem Wasserbade, wobei sie schnell violett wird; sie liefert schließlich in guter Ausbeute ein in langen spitzen Bi-Pyramiden kristallisierendes, ammoniakhaltiges Acetat der Formel:

$$Cr_9(CH_3COO)_{14}(OH)_{13}(NH_3)_2 . 45\,H_2O.$$

Dieses Acetat verliert beim Kochen seiner wässerigen, mit wenig verdünnter Essigsäure versetzten Lösung Ammoniak. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich im Laufe einiger Zeit das rotviolette Acetat in tetragonalen Bi-Pyramiden ab.

3. Man stellt das Hexaacetatobiacetat wie im Experimentellen Teil S. 55 beschrieben ist, dar, verwendet aber die nicht ganz reine, schwefelsäurehaltige, käufliche Chromsäure. Dieses Biacetat wird vier- bis sechsmal mit Wasser abgedampft. Aus der schließlich erhaltenen, ziemlich konzentrierten Lösung scheidet sich in reichlicher Menge ein schmutziggrüner, in langen flachen Prismen kristallisierender, schwefelsäurehaltiger Körper der Zusammensetzung

$$Cr_{12}(CH_3COO)_{21}(OH)_{11}(SO_4)_2 . 26\,H_2O$$

aus. Die Lösung dieses Körpers in Wasser liefert nun das rotviolette, in Bipyramiden kristallisierende Acetat; die Mutterlauge ist grün, sie enthält ein Sulfat der Hexaacetatobase.

Als Bildungsweise dieses Acetats führe ich noch an, daß es aus den Acetaten der violetten Pentaacetatobase durch Eindampfen mit Wasser entsteht.

Die Farbe des Acetats ist, wie schon erwähnt, rotviolett mit schwachem Dichroismus zwischen Rot und Violett. Größere Kristalle erscheinen fast schwarz. Dieser Körper zeigt bemerkenswerte Löslichkeitsverhältnisse. Daß er in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, wurde schon oben erwähnt, 1 Teil löst sich bei Zimmertemperatur in 1016 Teilen Wasser zu einer nur schwach violett gefärbten Flüssigkeit. In heißem Wasser ist er aber entgegen der Angabe Gussmanns viel leichter löslich; die heißen Lösungen zeigen eine grünlich-violette Farbe, beim Erkalten scheidet sich der größte Teil des gelösten Acetats wieder aus, und die Flüssigkeit wird wieder rotviolett. Obgleich das Salz sehr essigsäurearm ist, findet doch auch bei längerem Kochen seiner wässerigen Lösung keine Abscheidung von Chromhydroxyd statt. Im Gegensatz zu den Acetaten der Pentaacetatobase ist dieses rotviolette Acetat in Methylalkohol

sehr leicht löslich, weniger in Äthylalkohol. Die konzentrierte, methylalkoholische Lösung weist dieselbe Farbe auf, wie die heiße wässerige Lösung. Aus ersterer wird auf Zusatz von Wasser das Acetat nicht sofort wieder ausgeschieden, wohl aber nach einiger Zeit.

Die mit Methylalkohol hergestellte und mit Wasser verdünnte Lösung reagiert zuerst neutral, nach einigen Tagen jedoch schwach sauer. Wesentlich leichter löslich, als in kaltem Wasser ist das Salz in verdünnter Essigsäure und überhaupt in verdünnten Säuren. In Eisessig löst es sich sehr reichlich, aber aus dieser Lösung kristallisiert alsbald ein saures Acetat aus (s. S. 47). Ferner ist noch die Löslichkeit des Acetats in Phenol, Acetophenon und Pyridin zu erwähnen. Unlöslich ist es in Äther, sehr wenig löslich in Chloroform und etwas in Aceton.

Auch dieses Acetat muß einen Chrom-Essigsäurekomplex enthalten, da seine methylalkoholische, mit Wasser versetzte Lösung durch Ammoniak nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern erst beim Kochen zersetzt wird.

Die aus der Analyse sich ergebende einfachste Formel des Acetats ist die oben angeführte:

$$Cr_2(CH_3COO)_3(OH)_3 . 9H_2O.$$

Es ist aber von vornherein ebenso gut möglich, daß der Komplex drei Cr-Atome enthält und daß die Formel des Körpers dementsprechend

$$(Cr_3(CH_3COO)_{4.5}(OH)_{4.5})_2 . 28H_2O$$

ist. Für diese Auffassung existieren mehrere Anhaltspunkte, von welchen weiter unten die Rede sein wird, nachdem ich zuvor die Zusammensetzung und die Eigenschaften der übrigen Verbindungen besprochen haben werde, die ich von diesem Komplex habe darstellen können. Ich werde sie unter Zugrundelegung eines Komplexes von drei Cr-Atomen formulieren.

Fürs erste sei angeführt, daß das obige Acetat außer in der bipyramidalen Form auch noch in schönen quadratförmigen Blättchen existiert. Diese Form erhält man, wenn man das bipyrimidale Acetat einige Zeit unter einer Lösung von Ammoniumacetat stehen läßt.

Sodann habe ich zwei Hydrate dieses Acetats beobachtet; das erste mit 18 Mol. H_2O kristallisiert aus einer Lösung des pyramidalen Acetats in Methylalkohol; es bildet dunkelviolette, an den Enden abgeschrägte, flache Prismen.

Das zweite Hydrat enthält 12 Mol. H_2O und scheidet sich aus der Lösung des rotvioletten pyramidenförmigen Acetats in Methylalkohol auf Zusatz von absolutem Äther als graugrünlich-violettes Pulver in mikrokristallinischer Form ab. Beide Hydrate geben bei der Behandlung mit heißem Wasser wieder das in quadratischen Bi-Pyramiden kristallisierende Acetat mit 28 Mol. H_2O.

Daß das letztere im Vakuum über Schwefelsäure ziemlich schnell sein gesamtes Wasser abgibt, hatte schon Gussmann beobachtet; es nimmt hierbei eine blaugrünliche Färbung an, welche derjenigen der heißen wässerigen oder der konzentrierten methylalkoholischen Lösung ähnlich ist.

Wie die violette Pentaacetatobase, so ist auch die dieser Reihe zugrunde liegende Base befähigt, mehrere saure Acetate zu bilden. Ich habe von solchen drei beobachtet.

Das erste enthält auf drei Cr-Atome sechs Essigsäurereste:

$$Cr_3(CH_3COO)_6(OH)_3 . 7\,H_2O.$$

Wie man sieht, ist es bis auf den Wassergehalt isomer mit dem leitenden Salz der violetten Pentaacetatoreihe, dem vielgenannten plattenförmigen, rhomboedrischen Acetat:

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\ Cr_3(OH)_3\\ H_2O\end{matrix}\right] CH_3COO . 11\,H_2O.$$

Es scheidet sich aus einer methylalkoholischen Lösung des bipyramidalen Acetats, der eine bestimmte Menge Eisessig zugesetzt wurde, beim Verdunsten in Form von glänzenden, sechsseitigen, violetten Tafeln aus.

Das zweite saure Acetat enthält auf drei Cr-Atome 6.5 Essigsäurereste:

$$(Cr_3(CH_3COO)_{6.5}(OH)_{2.5})_2 . 10\,H_2O.$$

Es ist abgesehen vom Wassergehalt isomer mit dem nadelförmigen Acetat der Pentaacetatoreihe:

$$\left\{\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\ Cr_3(OH)_2\\ H_2O\end{matrix}\right](CH_3COO)_2 + \left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\ Cr_3(OH)_3\\ H_2O\end{matrix}\right] CH_3COO\right\} . 10\,H_2O.$$

Man erhält es durch Zusatz von absolutem Äther zu einer mit Eisessig versetzten methylalkoholischen Lösung des entwässerten bipyramidalen Acetats. Es bildet olivgrüne Oktaeder mit abgeschnittenen Spitzen.

Das dritte saure Acetat enthält auf drei Cr-Atome neun Essigsäurereste:

$$Cr_3(CH_3COO)_9.2H_2O.$$

Über seine Isomerie mit drei anderen Acetaten siehe unten S. 52 u. 53.

Es scheidet sich aus einer in der Kälte bereiteten Lösung des bipyramidalen Acetats in wasserfreiem Eisessig allmählich aus. Das Salz bildet kleine olivgrüne Oktaeder.

Alle diese sauren Acetate gehen durch Behandlung mit heißem Wasser infolge von hydrolytischer Abspaltung von Essigsäure wieder in das pyramidenförmige über.

Ich habe nun des weiteren versucht, Salze der dieser Reihe zugrunde liegenden Base mit Mineralsäuren darzustellen. Dies ist mir nicht gelungen. Zwar löst sich das bipyramidale Acetat leichter in verdünnten Mineralsäuren, als in Wasser und zwar mit violetter Farbe, aber der Komplex ist nicht so fest, daß er der längeren Einwirkung der Säure, wie es die Verdunstung der Lösung bei Zimmertemperatur mit sich bringt, widerstehen kann; die Lösungen werden bald grün infolge der Bildung des Chromisalzes der betreffenden Säure. Auch erwies sich kein derartiges Salz so schwerlöslich daß es sich vor der Zersetzung der Base hätte abscheiden können. Ebenso scheinen Säuren, wie die Platinchlorwassrstoffsäure und die Chromsäure mit dieser Base kein Salz zu bilden, denn weder mit den freien Säuren, noch mit Natriumchloroplatinat erhält man ein solches. Die Säuren hatten auch schon bei der Pentaacetatobase versagt.

Das oben bei einer der Darstellungsmethoden (S. 44) des bipyramidalen Salzes als Zwischenprodukt erwähnte schmutzig-grünviolette Sulfat der Formel

$$Cr_{12}(CH_3COO)_{21}(OH)_{11}(SO_4)_2.26H_2O$$

zerfällt, wie dort angegeben, bei der Behandlung mit kaltem Wasser einerseits in das pyramidenförmige Acetat, andererseits in das Sulfat der grünen Hexaacetatobase, welchletztere durch Darstellung des Chloroplatinats identifiziert wurde. Die Verbindung ist ein Sulfatacetat gleichzeitig der grünen Hexaacetatobase und der violetten Base dieser Reihe, und man kann in ihr ein Sulfat der letzteren Base annehmen. Dieses wäre dann bis jetzt das erste Salz dieser rotvioletten Base mit einer anorganischen Säure.

Endlich ist noch als eine Verbindung, der die Base dieser Reihe zugrunde liegt, das gleichfalls oben S. 44 unter den Darstellungsverfahren erwähnte ammoniakhaltige Salz der Formel

$$Cr_9(CH_3COO)_{14}(OH)_{13}(NH_3)_2 . 45H_2O$$

zu erwähnen. Es bildet sich aus dem grünen Hexaacetatobiacetat in sehr verdünnter Lösung bei Anwesenheit von Ammoniumacetat durch wiederholtes Eindampfen, indem einmal Essigsäurereste aus dem Komplex der Hexaacetatobase austreten und sodann Ammoniakmoleküle in diesen hineinwandern. Dieses Salz hat einen nur wenig höheren Essigsäuregehalt, als das bipyramidale, insofern auf drei Cr-Atome in ihm 4.67 Essigsäurereste kommen, während beim bipyramidalen das Verhältnis von Chrom zu Essigsäure 3 : 4.5 ist.

Ich kehre nun zu der Frage, ob die Base zwei oder drei Cr-Atome im Komplex enthält, zurück (siehe oben S. 45). Folgende Tatsachen sprechen dafür, daß es drei sind:

1. Das oben S. 46 beschriebene saure Acetat

$$(Cr_3(CH_3COO)_{6.5}(OH)_{2.5})_2 . 10H_2O$$

läßt sich in einfacher Weise nur mit drei Cr-Atomen formulieren und nicht mit zwei. Dasselbe gilt für das oben angeführte ammoniakhaltige Salz

$$Cr_9(CH_3COO)_{14}(OH)_{13}(NH_3)_2 . 45H_2O.$$

2. Eine Bestimmung des Molekulargewichtes des völlig entwässerten bipyramidalen Acetats in Acetophenon auf kryoskopischem Wege ergab als Mittel von drei Bestimmungen (518, 569, 483) den Wert 514. Für $Cr_2(CH_3COO)_3(OH)_3$ ist berechnet 332, für $^1/_2(Cr_6(CH_3COO)_9(OH)_9)$ **498**. Der gefundene Wert deutet demnach auf ein Molekül mit drei Cr-Atomen hin.

Gussmann hatte früher in Phenol den Wert 363 erhalten, der eher auf ein Molekül mit zwei Cr-Atomen paßt. Indessen halte ich Phenol in diesem Falle nicht für ein geeignetes Lösungsmittel, da erstens zur Lösung auf etwa 60° erwärmt werden muß und zweitens das Phenol hygroskopisch ist.

3. Es läßt sich einerseits der Pentaacetatokomplex in denjenigen des bipyramidalen Acetats leicht verwandeln, nämlich durch mehrfaches Eindampfen eines Acetats jener Base mit Wasser. Andererseits aber geht das pyramidenförmige Acetat durch Einwirkung von Essigsäure unter bestimmten Umständen wieder glatt in das Monoacetat der Pentaacetatobase über. Da aber die letztere

Base zweifellos drei Cr-Atome oder ein Multiplum hiervon enthält, so ist es wahrscheinlich, daß der Komplex des bipyramidalen Acetats auch drei Cr-Atome aufweist.

Der Triacetatokomplex läßt sich aber auch direkt in den grünen, ebenfalls drei Cr-Atome enthaltenden Hexaacetatokomplex durch längeres Kochen eines der Acetate mit Eisessig überführen.

4. Alle bis jetzt beobachteten Chrom-Essigsäurekomplexe bauen sich aus drei Cr-Atomen auf. Dies gilt auch von denjenigen mit Ammoniak und Pyridin (siehe oben S. 20).

Hiernach kann wohl kein Zweifel darüber bestehen, daß auch diese Base drei Cr-Atome im Komplex enthält.

Was sodann die Zahl der zum Komplex gehörenden Essigsäurereste betrifft, so geht fürs erste aus der Zusammensetzung des pyramidenförmigen Acetats

$$Cr_3(CH_3COO)_{4.5}(OH)_{4.5}.14H_2O$$

hervor, daß nicht mehr als vier Essigsäurereste dazu gehören können. Nimmt man nun als Kation einen Komplex von drei Cr-Atomen mit vier Essigsäureresten an, so erscheint das bipyramidale Salz als ein anomales dieses Kations:

$$\left\{\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_4\\(OH)_4\end{matrix}\right]CH_3COO + \left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_4\\(OH)_5\end{matrix}\right]\right\}.$$

Dies hat aber wenig Wahrscheinlichkeit für sich, da bis jetzt derartige Salze bei diesen Basen nicht beobachtet worden sind. Es ist daher die Annahme, daß der fragliche Komplex nur drei Essigsäurereste auf drei Cr-Atome enthält, wohl richtiger. Den Salzen liegt dann die Base

$$\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_6\end{matrix}\right]$$

zugrunde. Im folgenden werde ich die Salze mit diesem Komplex formulieren.

Die elektrische Leitfähigkeit des bipyramidalen Acetats ist klein, wie diejenige der anderen Acetate (S. 36 ff.).

Temperatur 25°

v	μ
1000	10.7
	nach einigen Stunden
	13.8

Wie viele von den Hydroxylgruppen den Charakter von Ol-Gruppen besitzen, läßt sich nicht mit Sicherheit aus den bisherigen

Beobachtungen entscheiden, da die essigsäurereichen Acetate saure Salze vorstellen können (vgl. S. 38). Da aber das sauerste Salz der Reihe, nämlich $Cr_3(CH_3COO)_9 . 2H_2O$ nur zwei H_2O-Moleküle enthält, können nicht mehr als zwei OH-Gruppen als Ol-Gruppen fungieren. Ich möchte daher bis auf weiteres bei dieser Triacetatobase zwei Hydroxylgruppen als Ol-Gruppen ansehen, wie bei der Pentaacetatobase.

Was die Frage betrifft, ob der Komplex Wassermoleküle enthält, so ist auf Grund der von Gussmann konstatierten Tatsache, daß das bipyramidale Acetat im Vakuum über Schwefelsäure sämtliches Wasser verliert, zu schließen, daß dem Komplex kein Wasser angehört.

Im folgenden sind die Salze dieser Reihe entsprechend den entwickelten Annahmen als Trichromi-triacetato-Salze formuliert:

1. Das in quadratischen Bi-Pyramiden kristallisierende Acetat $(Cr_3(CH_3COO)_{4.5}(OH)_{4.5})_2 . 28H_2O$ ist als eine Doppelverbindung von je einem Molekül Mono- und Biacetat jener Base anzusehen:

$$\left\{\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_5\end{matrix}\right]CH_3COO + \left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_4\end{matrix}\right](CH_3COO)_2\right\}28H_2O.$$

Aus dem in Acetophenon gefundenen Molekulargewicht (S. 48) würde dann hervorgehen, daß in dieser Lösung die Doppelverbindung vollständig gespalten ist.

2. Das Acetat $Cr_3(CH_3COO)_6(OH)_3 . 7H_2O$ ist das Triacetat der Base:

$$\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_3\end{matrix}\right](CH_3COO)_3 . 7H_2O.$$

3. Entsprechend ist das Acetat $(Cr_3(CH_3COO)_{6.5}(OH)_{2.5})_2 . 10H_2O$ eine Doppelverbindung eines Triacetats mit einem Tetraacetat der Base:

$$\left\{\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_3\end{matrix}\right](CH_3COO)_3 + \left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_2\end{matrix}\right](CH_3COO)_4\right\}10H_2O.$$

4. Das Acetat $Cr_3(CH_3COO)_9 . 2H_2O$ ist das Hexaacetat der Base:

$$\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}(CH_3COO)_4\\(CH_3COOH)_2\end{matrix}.$$

5. Das S. 47 erwähnte, kompliziert zusammengesetzte Sulfat, welches gleichzeitig grüne Hexaacetatobase und violette Triacetatobase enthält, liefert bei der Behandlung mit Wasser etwa so viel des schwerlöslichen pyramidalen Acetats, als der Hälfte von den vorhandenen Cr-Atomen entspricht. Hiernach sind in dem Salze

je 2 Mol. der beiden Basen vorhanden. Über die Verteilung der im Anion befindlichen Säurereste auf die einzelnen Moleküle der beiden Basen läßt sich aber nichts aussagen. Die Formel des Körpers kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$\left\{\begin{array}{l}\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_4\end{matrix}\right]\\\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_5\end{matrix}\right]\\2\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\OH\end{matrix}\right]\end{array}\right\}\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(SO_4)_2\end{matrix}+26H_2O,$$

wobei die Annahme, daß die Hexaacetatobase zweibasisch, ein Molekül der Triacetatobase zweibasisch, das andere einbasisch fungiert, willkürlich ist, da die Basizität der einzelnen Basen in der Verbindung unbekannt ist.

6. Endlich ist das violette, ammoniakhaltige Salz der Formel $Cr_9(CH_3COO)_{14}(OH)_{13}(NH_3)_2.45H_2O$ (siehe oben S. 48) als das Acetat einer ammoniakhaltigen Triacetatobase anzusehen. Ich habe darin keinen anderen Chromessigsäurekomplex nachweisen können. Dafür spricht auch der niedrige Essigsäuregehalt des Salzes. Da die Verbindung neun Cr-Atome enthält, hat man es also mit einer Verbindung von 3 Mol. Acetaten der Trichrom-triacetato-base zu tun. Von der Verteilung der im Anion befindlichen Essigsäurereste auf die einzelnen Moleküle der Base und von ihrer Basizität gilt dasselbe, wie beim vorhergehenden Salze. Auch über die Verteilung der Ammoniakmoleküle auf die Kationen läßt sich nichts aussagen. In der folgenden Formel sind die beiden Ammoniakmoleküle zwei Kationen zuerteilt:

$$\left\{\begin{array}{l}2\left[\begin{matrix}Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_4\\NH_3\end{matrix}\end{matrix}\right]\\\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_5\end{matrix}\right]\end{array}\right\}(CH_3COO)_5.45H_2O.$$

Übersicht über die bis jetzt

Verhältnis von Cr: CH_3COO		Acetate der grünen Hexaacetatobase	Acetate der violetten Pentaacetatobase
3 : 9 (1 : 3)	Empir. Formel	$Cr_3(CH_3COO)_9 . 3H_2O$	$Cr_3(CH_3COO)_9 . 5H_2O$
	Konstitutionsformel	$\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(H_2O)_2\end{matrix}\right](CH_3COO)_3 . 1H_2O$ Triacetat	$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\Cr_3(OH)_2\\H_2O\end{matrix}\right]\begin{matrix}(CH_3COO)_2\\(CH_3COOH)_2\end{matrix} . 2H_2O$ Tetraacetat
	Autor	Weinland u. Dinkelacker	Büttner
3 : 8	Empir. Formel	$Cr_3(CH_3COO)_8(OH) . 4H_2O$	$Cr_3(CH_3COO)_8(OH) . 3$ bzw. $6H_2O$
	Konstitutionsformel	$\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\OH\\H_2O\end{matrix}\right](CH_3COO)_2 . 3H_2O$ Biacetat	$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\Cr_3(OH)_2\\H_2O\end{matrix}\right]\begin{matrix}(CH_3COO)_2\\CH_3COOH\end{matrix} . 1$ bzw. $4H_2O$ Triacetat
	Autor	Weinland u. Dinkelacker	Büttner
3 : 7	Empir. Formel	$Cr_3(CH_3COO)_7(OH)_2 . 6H_2O$	
	Konstitutionsformel	$\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]CH_3COO . 6H_2O$ Monoacetat	
	Autor	Weinland u. Dinkelacker	
3 : 6.5	Empir. Formel	$(Cr_3(CH_3COO)_{6.5}(OH)_{2.5})_2 . 10H_2O$	
	Konstitutionsformel	$\left\{\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]CH_3COO + \left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\Cr_3(OH)_3\\H_2O\end{matrix}\right]CH_3COO\right\} . 9H_2O$ Hexaacetato-monoacetat + Pentaacetato-monoacetat	
	Autor	Büttner	
	Empir. Formel		$(Cr_3(CH_3COO)_{6.5}(OH)_{2.5})_2 . 12H_2O$
	Konstitutionsformel		$\left\{\begin{matrix}\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\Cr_3(OH)_3\\H_2O\end{matrix}\right]CH_3COO\\\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\Cr_3(OH)_2\\H_2O\end{matrix}\right](CH_3COO)_2\end{matrix}\right\} . 10H_2O$ Sesquiacetat
	Autor		Büttner
3 : 6	Empir. Formel		$Cr_3(CH_3COO)_6(OH)_3 . 12H_2O$ bzw. $6H_2O$
	Konstitutionsformel		$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\Cr_3(OH)_3\\H_2O\end{matrix}\right]CH_3COO . 11H_2O$ bzw. $5H_2O$
	Autor		Büttner
3 : 4.5	Empir. Formel		
	Konstitutionsformel		
	Autor		

dargestellten Chromiacetate.

Acetate der violetten Triacetatobase	Acetat der Hexaquobase
$Cr_3(CH_3COO)_9 . 2\,H_2O$	$Cr(CH_3COO)_3 . 6\,H_2O$
$\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}(CH_3COO)_4\\(CH_3COOH)_2\end{matrix}$ Hexaacetat	$[Cr(H_2O)_6](CH_3COO)_3$ Triacetat
Büttner	Recoura, Werner
$(Cr_3(CH_3COO)_{6.5}(OH)_{2.5})_2 . 10\,H_2O$	
$\left\{\begin{matrix}\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_3\end{matrix}\right](CH_3COO)_3\\\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_2\end{matrix}\right](CH_3COO)_4\end{matrix}\right\} . 10\,H_2O$ Tri- und Tetraacetat	
Büttner	
$Cr_3(CH_3COO)_6(OH)_3 . 7\,H_2O$	
$\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_3\end{matrix}\right](CH_3COO)_3 . 7\,H_2O$ Triacetat	
Büttner	
$(Cr_3(CH_3COO)_{4.5}(OH)_{4.5})_2 . 28\,H_2O$ bzw. 18 u. $12\,H_2O$	
$\left\{\begin{matrix}\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_5\end{matrix}\right]CH_3COO\\\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_4\end{matrix}\right](CH_3COO)_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}28\,H_2O\\\text{bzw. } 18\\\text{u. } 12\,H_2O\end{matrix}$ Sesquiacetat	
Gußmann, Büttner	

VI. Über das Auftreten von Isomerie bei Chromiacetaten.

Die zahlreichen, von mir in dieser Arbeit beschriebenen Chromiacetate sind teils untereinander isomer (abgesehen vom Wassergehalt), teils sind sie es mit den von Weinland und Dinkelacker[1] dargestellten Acetaten der grünen Hexaacetatobase. Außerdem haben sie teilweise Chrom und Essigsäure in demselben Verhältnis, wie es das von Recoura[2] aufgefundene und von Werner[3] in seiner Konstitution geklärte Hexaquo-chromi-acetat aufweist.

Die zahlreichen Isomeriefälle kommen so zustande, daß den einzelnen Acetaten verschiedene Komplexe zugrunde liegen.

Die auf S. 52 und 53 befindliche Tabelle enthält sämtliche bis jetzt in kristallisiertem Zustande erhaltenen Chromiacetate. Es sind im ganzen mit den verschiedenen Hydraten ein und desselben Acetats 17. Von diesen sind in dieser Arbeit zwölf neu aufgefunden und beschrieben.

Die Anlage der Tabelle ist ohne weiteres verständlich. Aus ihr geht z. B. hervor, daß allein vom Verhältnis $Cr : CH_3COO = 3 : 9$ vier Isomere existieren, vom Verhältnis $3\,Cr : 8\,CH_3COO$ zwei Isomere, vom Verhältnis $3\,Cr : 6.5\,CH_3COO$ drei Isomere und vom Verhältnis $3\,Cr : 6\,CH_3COO$ drei Isomere.

Es ist bemerkenswert, daß das essigsäurearme Kation der Triacetatoreihe Acetate bildet, welche den Essigsäuregehalt der Acetate der essigsäurereicheren Kationen der anderen Reihen erreichen.

Von keinem anderen Metall ist eine solche Anzahl von Acetaten bekannt, wie vom Chrom, und nur bei diesem sind isomere Acetate bisher beobachtet worden.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 3010.

[2] *Compt. rend.* **129** (1899), 159.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **41** (1908), 3448.

Experimenteller Teil.

I. Über Salze einer Hexaacetato-triammin-trichrom-base.

Die zur Darstellung der meisten Salze von mir benutzte Lösung eines Acetats der Triamminbase bereitete ich folgendermaßen:

Ich löste 30 g Biacetat der Hexaacetatobase[1] in 200 ccm absolutem Alkohol unter Erwärmen. Hierbei bleibt in der Regel ein feines, grünes Pulver ungelöst, welches das von Gussmann[2] beobachtete, sehr schwerlösliche, in seiner Konstitution noch nicht aufgeklärte Acetat der annähernden Zusammensetzung

$$Cr_3(CH_3COO)_7(OH)_2$$

vorstellt. Da es durch Filtration nur schwierig zu beseitigen ist, läßt man das Pulver in einem hohen Zylinder aus der grünen Flüssigkeit sich absetzen oder man zentrifugiert die alkoholische

[1] Die Darstellung dieses Acetats nach Weinland und Dinkelacker, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 3009, habe ich vereinfacht und ökonomischer ausgebildet:

Man übergießt 200 g schwefelsäurefreie Chromsäure in einem Rundkolben von 2 l Fassungsvermögen, der mit einem Rückflußkühler versehen ist, mit 400 ccm käuflichem Eisessig und leitet die Reaktion durch vorsichtiges Erhitzen auf nicht kochendem Wasserbade ein. Wird die Reaktion zu heftig, so kühlt man ab. Wenn die Kohlensäureentwickelung nachzulassen beginnt, erhitzt man etwa 2 Stunden lang auf stark siedendem Wasserbade am Rückflußkühler. Man läßt dann die dickliche, braune Reaktionsmasse, welche aus Chromaten der Hexaacetatotrichrombase besteht, etwas erkalten und fügt hierauf zur völligen Reduktion der noch vorhandenen Chromsäure durch den Kühler in kleinen Anteilen zuerst 50%ig., dann reinen 96%ig. Äthylalkohol hinzu (im ganzen etwa 100 ccm starken Alkohol). Hierauf wird der Kolben auf dem Wasserbade noch 1 Std. erwärmt, wobei die Flüssigkeit rein grün wird, indem die gesamte Chromsäure schließlich reduziert und zur Bildung von Hexaacetatobase verwendet wird. Man verdampft alsdann die grüne Flüssigkeit in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade und erhält das Biacetat als grünes Pulver von der Formel:

$$\left[Cr_3\overset{(CH_3COO)_6}{OH}\right](CH_3COO)_2.2H_2O \quad (681.5).$$

Man erhält so das gesamte Chrom in Form von Hexaacetatobase, während man früher die Chromate als solche isolierte und deren Chromsäure mit Bleisalzen beseitigen mußte.

[2] *Z. anorg. Chem.* **69** (1911), 220.

Lösung. In die auf die eine oder andere Art geklärte Lösung leitete ich unter Kühlung mit Eis mittels Natronkalk getrocknetes Ammoniakgas (aus einer Bombe) ein. Unterläßt man hierbei die Abkühlung, so kann Zersetzung der Hexaacetatobase unter Abscheidung von Chromhydroxyd eintreten. Die Sättigung mit Ammoniak ist meist in etwa 4 Stunden beendigt. Man läßt nun, um der Base Zeit zur Bildung zu lassen, ca. 1 Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Hierauf gießt man die olivgrüne Lösung in eine flache Glasschale und läßt an einem zugigen Ort etwa die Hälfte des Alkohols verdunsten. Diese Lösung benutzte ich zur Darstellung der Salze. Man kann aber auch die alkoholische Lösung noch weiter verdampfen lassen, wobei sich ein olivgrünes Acetat der Base in quadratförmigen und rechteckigen Täfelchen von schönem Metallglanz abscheidet. Dieses löst man in wässerigem, verdünntem Ammoniak und kann aus dieser Lösung, wie weiter unten beschrieben werden wird, die Salze darstellen.

Das Chlorid der Triammin-hexaacetato-base erhielt ich direkt durch Einleiten von Ammoniakgas in die alkoholische Lösung des Chlorids der Hexaacetatobase. Das Bromid stellte ich außer mit der alkoholisch-ammoniakalischen Lösung des Biacetats noch aus der wässerigen mit Ammoniumacetat und Ammoniak versetzten Lösung desselben dar.

1. Jodid,

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\\(NH_3)_3\end{matrix}Cr_3\right]J. \quad (722.3)$$

Man verdünnt 50 ccm der obigen alkoholisch-ammoniakalischen Lösung, welche Acetate der Triammin-hexaacetato-base enthält, auf 700 ccm mit 6%igem wässerigem Ammoniak und fällt mit einer Lösung von 25 g Jodkalium in 50 ccm 6%igem Ammoniak. Es entsteht allmählich ein olivgrüner, glitzernder Niederschlag des Jodids der Triamminbase; man saugt ihn nach etwa 1 Stunde ab und wäscht mit wenig 6%igem Ammoniak. Will man das Salz umfällen, so löst man es in der hinreichenden Menge 6%igem Ammoniak (wozu man ziemlich viel braucht) und versetzt nochmals mit einer Lösung von 25 g Jodkalium in 50 ccm 6%igem Ammoniak.

Bei der Darstellung dieses Salzes kommt es auf den Ammoniakgehalt der Lösung an, aus welcher man das Salz fällen will. Ist sie zu arm an Ammoniak, so erhält man leicht Salze mit

zu geringem Ammoniakgehalt, enthält sie dagegen zuviel Ammoniak, so kristallisieren Salze aus, welche einen zu niedrigen Gehalt an Jod bzw. an Brom aufweisen.

Das Jodid bildet ein olivgrünes, kleinkristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop längliche, sechsseitige Täfelchen und sehr schöne Durchkreuzungszwillinge. Die wässerige Lösung des Salzes reagiert neutral. 1 Teil des Salzes löst sich in 347 Teilen Wasser von 17°. In Methylalkohol ist das Jodid wenig löslich im Gegensatz zum Jodid der Monamminbase (S. 70), welches sich darin sehr leicht löst.

Analyse.[1]

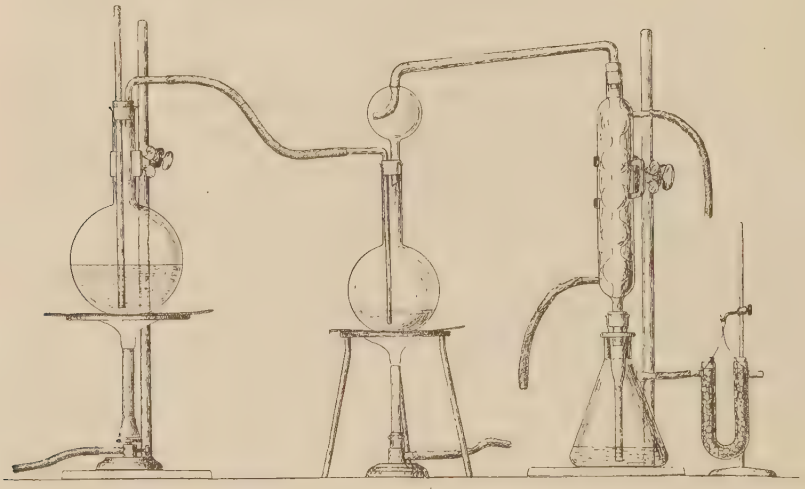
Die Essigsäure wurde in diesem und in folgenden Salzen aus ihrer Verbindung durch Schwefelsäure freigemacht und mittels Wasserdampfes in $^1/_5$-norm. Natronlauge geleitet und durch Titration bestimmt. In den Destillationskolben wurde eine entsprechende Menge Silbersulfat gegeben, um die gleichzeitig freiwerdende Jodwasserstoffsäure zu binden. Nach dieser Methode hatte auch schon Dinkelacker einigermaßen zufriedenstellende Resultate erhalten.[2] Ich modifizierte diese Methode in der Hinsicht, daß ich auf den vollständigen Ausschluß der Kohlensäure mein Augenmerk richtete. Die Verbesserungen sind aus der beigegebenen Figur und aus meinen Erläuterungen über die Ausführung der Destillation ersichtlich. Ich vermochte so die Essigsäure auf 1 % genau zu bestimmen. Wie oben erwähnt wurde, muß bei dieser Bestimmung die Kohlensäure sorgfältig ferngehalten werden; deshalb entwickelt man den Wasserdampf aus verdünntem Barytwasser und schließt andererseits das Vorlagegefäß mit der im Überschuß befindlichen $^1/_5$-norm. Natronlauge nach außen mittels Natronkalkrohr ab.

Es ist ferner für die exakte Bestimmung von Wichtigkeit, daß man den richtigen Endpunkt der Destillation trifft. Die Essigsäure muß vollständig in die Vorlage übergegangen sein, was man durch genügend langes Durchleiten von Wasserdampf unter gleichzeitiger Konzentrierung des mit Schwefelsäure beschickten Inhaltes des Destillationskolbens mittels entsprechend zu regulierender Heizflamme erreicht. Wird schließlich die Schwefelsäure zu konzentriert, so geht auch von dieser etwas in die Vorlage über. Zur Vermeidung dieses Vorganges beobachtet man zu Ende der Destillation das auf

[1] Allen Rechnungen liegen die Werte der 7. Aufl. der Küsterschen Tabelle von 1907 zugrunde.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 3006.

dem Rundkolben sitzende Kugelrohr. Man erkennt das Übergehen von schon sehr geringen Mengen Schwefelsäure an dem Auftreten von weißen Dämpfen, die sich besonders in der Kugel und im Kühler bemerkbar machen. Diese Erscheinung ist als Zeichen für die Beendigung der Destillation anzusehen. Man nimmt nun den Apparat unverzüglich auseinander, spült den Kühler und den in die Vorlage reichenden Vorstoß mit kohlensäurefreiem Wasser nach und titriert unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator den Überschuß an Natronlauge zurück.



Fast alle Bestimmungen der Essigsäure in den von mir in dieser Arbeit beschriebenen Acetaten wurden mit dem hier schematisch[1] wiedergegebenen Apparat durch Wasserdampfdestillation ausgeführt.

Hinsichtlich der Genauigkeit dieser Methode ist zu sagen, daß man hierbei auf Werte rechnen kann, die um 1% Essigsäure unsicher sind. Angesichts der Tatsache, daß der Essigsäuregehalt der von mir beschriebenen Acetate sich zwischen 35—70% als äußeren Grenzen bewegt, kann der Fehler als klein betrachtet werden, da nämlich bei wasserreichen Acetaten ein Acetatorest etwa 7.5% Essigsäure, bei wasserarmen ein Acetatorest sogar etwa 10% Essigsäure entspricht. Wie man sieht, machen Fehler von 1% Essig-

[1] Nach einem Klischee aus Weinland, Anleitung für das Praktikum in der Maßanalyse, 3. Aufl. 1911, mit Genehmigung des Verlages von J. C. B. Mohr (Paul Siebeck), Tübingen.

säure so wenig aus, daß man über die Zusammensetzung eines Salzes nicht im unklaren sein kann.

Zu dem Vorteil einer ausgedehnten Anwendbarkeit dieser Methode (nur die Perchlorate, Chromate, Formiate und Nitrate konnte ich auf diese Weise nicht analysieren), kommt noch der einer schnellen Erledigung einer derartigen Bestimmung hinzu, was mit Rücksicht auf die große Zahl der von mir dargestellten Acetate von großer Bedeutung war. Zur Ausführung einer Essigsäurebestimmung nach diesem Verfahren benötigt man etwa $1^1/_2$ Stunden.

Im folgenden führe ich einige Beleganalysen für die Zuverlässigkeit der Destillationsmethode an. Als eine leicht in reinem Zustande zu erhaltende Analysensubstanz wählte ich das Hexaquochrom-acetat:[1]

I 0.4627 g Substanz: 20.81 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.
II 0.3862 g „ 17.02 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.
0.4549 g „ 0.1020 g Cr_2O_3.

$[Cr(H_2O)_6](CH_3COO)_3$. Ber.: CH_3COO 52.50%; Cr 15.45%.
(337.26) Gef.: I CH_3COO 53.09%;
II CH_3COO 52.02%; Cr 15.35%.

Zuweilen bestimmte ich auch zur Kontrolle die Essigsäure durch eine Verbrennung.

Das Chrom mußte in manchen Fällen mit Ammoniak als Hydroxyd gefällt werden, oft ließ es sich auch, wenn Salze von bei Rotglut sich verflüchtigenden Säuren vorlagen, durch vorsichtiges allmählich gesteigertes Erhitzen des Salzes im bedeckten Platintiegel als Cr_2O_3 bestimmen. Mehrfach führte ich auch die Bestimmung des Chroms in der Weise aus, daß ich das in den Salzen vorliegende dreiwertige Chrom in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd zu Chromsäure oxydierte und diese jodometrisch ermittelte.[2]

Das Ammoniak wurde mittels Natronlauge in $^1/_5$-norm. Salz-

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **41** (1908), 3453. Die Reinigung des aus frischgefälltem Chromhydroxyd mit Eisessig gewonnenen Hexaquo-acetats führte ich etwas anders als Werner aus. 1 Vol. der sehr konzentrierten, wässerigen, filtrierten Lösung des Rohproduktes versetzte ich mit 1 Vol. Eisessig und allmählich mit etwa 2—3 Vol. Aceton. Hierbei schied sich das Acetat in schönen, dünnen, sechsseitigen Tafeln (Wachstumsanfängen) aus. Es wurde mit Aceton gewaschen, in dem es unlöslich ist. Getrocknet wurde es über Kaliumhydroxyd und Schwefelsäure.

[2] Siehe die Einzelheiten in *Z. anorg. Chem.* **67** (1910), 178.

säure destilliert und so bestimmt. Ich kontrollierte die Ammoniakbestimmung gelegentlich durch eine Stickstoffbestimmung nach Dumas.

I 0.3807 g Substanz: 0.2802 g CO_2 und 0.1359 g H_2O.
0.2785 g „ 15.0 ccm N (17.5°, 722 mm).
0.4713 g „ 0.1527 g Cr_2O_3.
0.3387 g „ 0.1097 g Cr_2O_3 und 0.1087 g AgJ.

II 0.3290 g „ 0.1059 g Cr_2O_3.
0.4012 g „ 16.53 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.
0.3718 g „ 7.98 ccm $^1/_5$-norm. HCl.
0.4427 g „ 12.07 ccm $^1/_{20}$-norm. $Na_2S_2O_3$.

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ Cr_3(OH)_2\\ (NH_3)_3\end{matrix}\right]J. \quad (722.3)$$

Ber.: Cr 21.65%; C 19.93%; H 4.04%.
Gef.: I Cr 22.2%; C 20.07%; H 3.99%.
Cr 22.2%.
II Cr 22.0%.

Ber.: N 5.81%; NH_3 7.06%; CH_3COO 49.01%; J 17.58%.
Gef.: I N 6.00%; J 17.35%.
II NH_3 7.31%; CH_3COO 48.6%; J 17.31%.

Bestimmung der Löslichkeit des Jodids in Wasser.

Das Salz wurde mit einer zur Lösung bei weitem nicht hinreichenden Menge Wasser einen halben Tag lang bei 17° geschüttelt.

71.21 g des Filtrates lieferten durch Fällung des Chroms mit Ammoniak in der Hitze und Glühen des Niederschlages 0.0646 g Cr_2O_3. Diese Menge entspricht 0.2044 g Jodid.

Demnach löst sich 1 Teil Jodid in 347 Teilen Wasser von 17°.

2. Bromid,

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ Cr_3(OH)_2\\ (NH_3)_3\end{matrix}\right]Br.H_2O \quad (693.5).$$

35 ccm der obigen alkoholisch-ammoniakalischen Lösung werden mit 70 ccm wässerigem 6—15%igem Ammoniak verdünnt und unter Umrühren in eine Lösung von 25 g Bromkalium in 145 ccm ebensolchen Ammoniaks eingegossen. Verfährt man umgekehrt, so erhält man leicht ein Bromid mit zu niedrigem Bromgehalt. Nach

$^3/_4$stündigem Stehen saugt man den Niederschlag ab und wäscht ihn mit etwas verdünntem Ammoniak.

Aus dem, wie oben Seite 55 angegeben, isolierten Acetat der Triammin-hexaacetato-base erhielt ich auf folgende Weise dasselbe Bromid:

Man löst 10 g Acetat in 100 ccm 8%igem Ammoniak und gießt diese Lösung in eine solche von 25 g Bromkalium in 150 ccm 6%igem Ammoniak.

Endlich erhielt ich dieses Bromid, allerdings in weniger guter Ausbeute, indem ich 30 g Biacetat der Hexaacetato-base in 45 ccm Wasser löste, eine Lösung von 35 g Ammoniumacetat in 100 ccm 20%igem Ammoniak hinzufügte, nach $1^1/_2$ Tagen von dem abgeschiedenen, paketförmigen Acetat (siehe oben S. 21) abfiltrierte und das violette Filtrat mit 100 ccm 10%igem Ammoniak und sodann mit einer Lösung von 30 g Bromkalium in 50 ccm Wasser versetzte. Daß die Lösung bei der Darstellung nach diesem Verfahren violett wird, zeigt, daß das Ammoniak unter diesen Umständen nicht nur in die Hexaacetatobase eintritt, sondern noch in anderer Weise wirkt. Aber auch die Triamminbase ist in der ammoniakalischen Lösung nicht beständig, denn nach 14 Tagen erhält man mit Jodkalium oder Bromkalium keine Fällung von Salzen dieser Base mehr.

Das Bromid bildet ein olivgrünes, glänzendes, feinkristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop entweder abgeschrägte oder dachförmig und zuweilen auch trichterförmig begrenzte, lange, flache Prismen, teils allein, teils als Durchkreuzungszwillinge. Zuweilen sind die Prismen büschelförmig oder sternförmig aggregiert. In Wasser ist das Bromid etwas leichter löslich als das Jodid. Es löst sich ferner in heißem Methylalkohol mit olivgrüner Farbe und scheidet sich daraus beim Erkalten der Lösung in sehr langen sechsseitigen Täfelchen wieder ab. Hierbei findet eine teilweise Zersetzung des Salzes statt, denn das auskristallisierte Bromid zeigt nicht mehr den normalen Gehalt an Ammoniak.

Analysen.

Die Salze I und II waren aus der alkoholisch-ammoniakalischen Lösung erhalten worden, Salz III ebenso, aber mit dem Unterschied, daß die Lösung nicht 6, sondern 15% Ammoniak enthielt. Salz IV wurde aus dem Acetat der Triamminbase dargestellt; die Salze V und VI wurden aus dem Hexaacetatobiacetat mittels Ammoniak und Ammoniumacetat in wässeriger Lösung bereitet.

I 0.4864 g Substanz: 0.1628 g Cr_2O_3.
0.2240 g „ 57.87 ccm $^1/_{20}$-norm. $Na_2S_2O_3$.
0.6526 g „ 0.1751 g AgBr.
0.6044 g „ 13.51 ccm $^1/_5$-norm. HCl.
II 0.5059 g „ 10.46 ccm $^1/_5$-norm. HCl.
0.6892 g „ 0.2253 g Cr_2O_3.
0.4333 g „ 0.1432 g Cr_2O_3.
0.9339 g „ 0.2524 g AgBr.
0.4009 g „ 0.3035 g CO_2 und 0.1638 g H_2O.
III 0.3905 g „ 0.1304 g Cr_2O_3.
0.5997 g „ 0.1597 g AgBr.
0.5881 g „ 13.51 ccm $^1/_5$-norm. HCl.

IV 0.6204 g Substanz: 12.95 ccm $^1/_5$-norm. HCl.
V 0.7698 g „ 16.86 ccm $^1/_5$-norm. HCl.
VI 0.2227 g „ 0.0581 g AgBr.
0.3053 g „ 6.57 ccm $^1/_5$-norm. HCl.

$$\begin{bmatrix} (CH_3COO)_6 \\ Cr_3(OH)_2 \\ (NH_3)_3 \end{bmatrix} Br.H_2O \quad (693.5).$$

Ber.: Cr 22.55%; Br 11.53%; NH_3 7.35%; C 20.76%; H 4.51%.
Gef.: I Cr 22.9%; Br 11.42%; NH_3 7.60%;
Cr 22.43%;
II Cr 22.38%; Br 11.50%; NH_3 7.04%; C 20.65%; H 4.57%.
Cr 22.6%;
III Cr 22.86%; Br 11.33%; NH_3 7.8%;
IV NH_3 7.11%;
V NH_3 7.46%;
VI Br 11.10%; NH_3 7.33%.

3. Chlorid.

Versucht man das Chlorid, wie das Jodid und Bromid, aus der alkoholisch-ammoniakalischen Lösung mit Chlorkalium zu fällen, so erhält man Chloride, welche weniger als 3 Mol. NH_3 enthalten. Man muß daher folgenden Weg einschlagen:

20 g des Chlorids der Hexaacetatobase[1] löst man in 60 ccm absolutem Alkohol und leitet unter Abkühlung trockenes Ammoniakgas ein. Hierbei scheidet sich allmählich das Salz aus. Man saugt es von der Mutterlauge ab und wäscht es mit alkoholischem Am-

[1] Weinland und Dinkelacker, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 42 (1909), 3012.

moniak. Es bildet ein hellgrünes, feinkristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop rechtwinkelige, dicke Platten. Von Wasser wird es ziemlich schwer benetzt, löst sich aber reichlich nach einiger Zeit. Die Lösung in Wasser gibt mit Jodkalium die charakteristischen länglichen, sechsseitigen Täfelchen des Jodids.

Analyse.

0.5455 g Substanz: 0.1872 g Cr_2O_3.
0.7882 g „ 0.1492 g AgCl.
0.3552 g „ 7.71 ccm $^1/_5$-norm. HCl.
0.5080 g „ 22.95 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\Cr_3(OH)_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Cl.3H_2O \quad (684.8).$$

Ber.: Cr 22.83%; Cl 5.18%; NH_3 7.46%; CH_3COO 51.7%.
Gef.: Cr 23.5%[1]; Cl 4.68%; NH_3 7.39%; CH_3COO 53.3%.

4. Jodidacetat.

10 g der alkoholisch-ammoniakalischen Lösung werden mit 235 ccm 5%igem Ammoniak versetzt und diese Mischung in eine Lösung von 25 g Jodkalium in 200 ccm 6%igem Ammoniak eingegossen. Nach halbstündigem Stehen wird der kristallinische Niederschlag abfiltriert und mit 8%igem Ammoniak einige Male gewaschen.

Das Salz bildet ein olivgrünes Pulver, unter dem Mikroskop sechsseitige, nach einer Achse etwas gestreckte Blättchen und Durchkreuzungszwillinge. In Wasser ist der Körper ziemlich schwer löslich.

Analyse.

0.6156 g Substanz: 0.1907 g Cr_2O_3.
0.1979 g „ 48.24 ccm $^1/_{20}$-norm. $Na_2S_2O_3$.
0.2453 g „ 0.1839 g CO_2 und 0.0958 g H_2O.
0.8754 g „ 0.2690 g AgJ.
0.5941 g „ 12.42 ccm $^1/_5$-norm. HCl.

$$\left\{2\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\Cr_3(OH)_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]J + \left[\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\Cr_3(OH)\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]\begin{matrix}CH_3COO\\J\end{matrix}\right\}2H_2O \quad (2245.5).$$

[1] Der zu hohe Wert für Chrom rührt vermutlich von einer Beimengung von Chromhydroxyd her.

Ber.: Cr 20.89%; C 20.31%; H 4.17%; J 16.96%; NH_3 6.83%.
Gef.: Cr 21.21%; C 20.45%; H 4.37%; J 16.61%; NH_3 7.12%.
Cr 21.17%.

5. Acetate mit schwankendem Ammoniakgehalt.

Wie im Allgemeinen Teil S. 21 erwähnt, erhielt ich aus Lösungen des Biacetats der Hexaacetatobase mit solchen von Ammoniumacetat in Ammoniak Acetate von Ammin-hexaacetato-trichromi-Verbindungen mit einem meist zwischen 2 und 3 Molekülen, zuweilen aber auch unter 2 Molekülen liegenden Ammoniakgehalt. Ich verfuhr folgendermaßen:

Ich löste 30 g Hexaacetato-trichromi-biacetat in 45 g Wasser und fügte eine Lösung von 35 g Ammoniumacetat in 100 ccm 20%igem Ammoniak hinzu. Im Laufe von 1—2 Stunden schied sich ein hellgrünes Salz aus in der Form von eigentümlichen, paketförmigen Aggregaten.[1] Ich trennte es von der violetten Mutterlauge und wusch es zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol. Die bei den verschiedenen Darstellungen erhaltenen Präparate zeigten variierende Zusammensetzung, wie aus folgendem hervorgeht:

I

0.5718 g Substanz: 0.1922 g Cr_2O_3 = 23.02% Cr.
0.1985 g „ 0.1694 g CO_2 = 23.27% C.
= 57.24% CH_3COO.
0.6825 g „ 12.71 ccm $^1/_5$-norm. HCl = 6.34% NH_3.
Verhältnis $Cr : CH_3COO : NH_3 = 3 : 6.96 : 2.53$.

II

0.6522 g Substanz: 0.2151 g Cr_2O_3 = 22.58% Cr.
0.4740 g „ 0.1564 g Cr_2O_3 = 22.59% Cr.
0.9100 g „ 15.26 ccm $^1/_5$-n. HCl = 5.71% NH_3.
0.9180 g „ 15.49 ccm $^1/_5$-n. HCl = 5.75% NH_3.
0.9393 g „ 45.57 ccm $^1/_5$-n. NaOH = 57.3 % CH_3COO.
0.7240 g „ 34.54 ccm $^1/_5$-n. NaOH = 56.3 % CH_3COO.
Verhältnis $Cr : CH_3COO : NH_3 = 3 : 6.6 : 2.34$.

[1] Man erhält aber auch derartige paketförmige Acetate aus anders zusammengesetzten Lösungen:

Z. B.: 30 g Biacetat, 15 g Ammoniumacetat, 50 ccm Wasser und 25 ccm 20%iges Ammoniak; ferner: 30 g Biacetat, 30 g Ammoniumacetat, 50 ccm Wasser und 75 ccm 20%iges Ammoniak. Auch durch große Steigerung der Ammoniakmenge gelangt man nicht zu Acetaten, die 3 Mol. NH_3 besitzen,

III

0.5080 g Substanz: 22.95 ccm $^1/_5$-norm. NaOH = 53.3 % CH_3COO.
0.1780 g „ 0.0595 g Cr_2O_3 = 22.89 % Cr.
0.4448 g „ 7.58 ccm $^1/_5$-norm. HCl = 5.80 % NH_3.

Verhältnis $Cr : CH_3COO : NH_3 = 3 : 6.2 : 2.32$.

IV

0.3505 g Substanz: 0.1204 g Cr_2O_3 = 23.52 % Cr.
1.1021 g „ 50.06 ccm $^1/_5$-norm. NaOH = 53.62 % CH_3COO.
0.9343 g „ 16.04 ccm $^1/_5$-norm. HCl = 5.85 % NH_3.

Verhältnis $Cr : CH_3COO : NH_3 = 3 : 6.03 : 2.28$.

V

0.9110 g Substanz: 14.29 ccm $^1/_5$-norm. HCl = 5.34 % NH_3.
0.6812 g „ 33.61 ccm $^1/_5$-norm. NaOH = 58.23 % CH_3COO.
0.6060 g „ 0.2002 g Cr_2O_3 = 22.62 % Cr.

Verhältnis $Cr : CH_3COO : NH_3 = 3 : 6.8 : 2.16$.

VI

0.7165 g Substanz: 0.2429 g Cr_2O_3 = 23.21 % Cr.
0.5363 g „ 25.28 ccm $^1/_5$-norm. NaOH = 55.6 % CH_3COO.
0.5026 g „ 7.25 ccm $^1/_5$-norm. HCl = 4.91 % NH_3.

Verhältnis $Cr : CH_3COO : NH_3 = 3 : 6.33 : 1.94$.

VII

0.4290 g Substanz: 0.1444 g Cr_2O_3 = 23.05 % Cr.
0.5185 g „ 24.07 ccm $^1/_5$-norm. NaOH = 54.8 % CH_3COO.
0.3651 g „ 5.12 ccm $^1/_5$-norm. HCl = 4.78 % NH_3.

Verhältnis $Cr : CH_3COO : NH_3 = 3 : 6.3 : 1.89$.

Keines der so dargestellten Acetate zeigt somit eine glatte Zusammensetzung.

Um zu sehen, ob es möglich ist, aus diesen paketförmigen Acetaten etwa Salze mit 2 Mol. NH_3 im Kation zu isolieren, stellte ich aus mehreren von ihnen durch Fällung mit Jodkalium Jodide dar. Aber auch diese zeigten einen wechselnden Ammoniakgehalt.

Zur Darstellung der Jodide löste ich 5 g Acetat in etwa $^1/_2$ Liter Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Essig-

wohl aber findet sich in den violettgefärbten Lösungen Triammin-hexaacetatobase. Denn man kann aus ihr mit Jodkalium oder Bromkalium die betreffenden Salze fällen (s. oben Seite 61).

säure (in Wasser allein sind diese Acetate schwerlöslich) und fügte eine Lösung von 25 g Jodkalium in 75 ccm Wasser zu. Das Jodid scheidet sich im Laufe einiger Stunden ab. Abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet bilden die Jodide hellolivgrüne Pulver, unter dem Mikroskop längliche, sechsseitige Täfelchen und Durchkreuzungszwillinge.

Analysen.

I

0.5774 g Substanz: 0.1820 g Cr_2O_3 = 21.58% Cr.
1.1864 g „ 46.84 ccm $^1/_5$-norm. NaOH = 46.6 % CH_3COO.
0.4329 g „ 6.55 ccm $^1/_5$-norm. HCl = 5.15% NH_3.
0.7731 g „ 20.77 ccm $^1/_{20}$-norm. $Na_2S_2O_3$ = 17.06% J.[1]

II

Dieses Salz wurde aus ziemlich stark essigsaurer Lösung gefällt: Ich versetzte eine Lösung von 5 g paketförmigem Acetat in etwa 400 ccm 7.5%iger Essigsäure mit einer solchen von 25 g Jodkalium in 40 ccm 7.5%iger Essigsäure.

0.7018 g Substanz: 0.2168 g Cr_2O_3 = 21.15% Cr.
0.7804 g „ 31.43 ccm $^1/_5$-norm. NaOH = 47.5 % CH_3COO.
0.6720 g „ 11.15 ccm $^1/_5$-norm. HCl = 5.65% NH_3.
0.2815 g „ 7.28 ccm $^1/_{20}$-norm. $Na_2S_2O_3$ = 16.42% J.

III

0.4575 g Substanz: 0.1438 g Cr_2O_3 = 21.5% Cr.
0.4955 g „ 18.90 ccm $^1/_5$-norm. NaOH = 45.0% CH_3COO.
0.4665 g „ 6.90 ccm $^1/_5$-norm. HCl = 5.04% NH_3.
0.5195 g „ 13.48 ccm $^1/_{20}$-norm. $Na_2S_2O_3$ = 16.49% J.

IV

0.5298 g Subst.: 130.0 ccm $^1/_{20}$-norm. $Na_2S_2O_3$ = 21.3% Cr.
0.7688 g „ 31.48 ccm $^1/_5$-norm. NaOH = 48.3% CH_3COO.
0.6204 g „ 9.22 ccm $^1/_5$-norm. HCl = 5.1% NH_3.
0.7903 g „ 20.91 ccm $^1/_{20}$-norm. $Na_2S_2O_3$ = 16.8% J.

V (aus stark essigsaurer Lösung)

0.6771 g Substanz: 0.2088 g Cr_2O_3 = 21.1% Cr.
0.5798 g „ 9.92 ccm $^1/_5$-norm. HCl = 5.8% NH_3.

[1] Das Jod wurde mittels Eisenammoniakalaun und Schwefelsäure in eine Jodkaliumlösung überdestilliert und mit $^1/_{20}$-norm. Thiosulfatlösung titriert.

Hiernach verhalten sich:

	Cr	: CH_3COO	: NH_3	: J
in I	3	: 5.73[1]	: 2.19	: 0.97
„ II	3	: 5.97	: 2.46	: 0.96
„ III	3	: 5.56[1]	: 2.15	: 0.95
„ IV	3	: 6.00	: 2.18	: 0.97
„ V	3	: —	: 2.54	: —

[1] Diese zu niedrigen Essigsäurewerte rühren vermutlich von etwas beigemengtem Chromhydroxyd her.

II. Über eine einfache Gewinnung von Salzen der Hexaacetato-monammin-trichromi-base.

Wie im Allgemeinen Teil S. 25 mitgeteilt wurde, fand ich, daß man zu den Salzen dieser von WERNER[1] zuerst beobachteten Reihe leicht gelangt, wenn man das Biacetat der Hexaacetatobase mit Ammoniumacetatlösung erhitzt. Aus dem so erhaltenen Körper, welcher eine Verbindung von 3 Mol. Monamminacetat mit 1 Mol. Hexaacetato-Biacetat vorstellt, lassen sich die anderen Salze gewinnen.

1. Acetat,

$$\left\{3\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ Cr_3(OH)_2\\ NH_3\end{matrix}\right]CH_3COO + \left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ OH\end{matrix}\right](CH_3COO)_2\right\}4H_2O \quad (2579).$$

Die Lösung von 24 g Biacetat der Hexaacetato-trichromi-base, das, wie oben S. 55 beschrieben, erhalten wird, in 56 ccm Wasser wird nach Beseitigung des schwerlöslichen, grünen Acetats (vgl. S. 55) mit 16 g festem Ammoniumacetat versetzt und die Lösung in einer Kristallisierschale auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich eine reichliche Menge eines hellgrünen, mikrokristallinischen Pulvers abgeschieden hat. Dieses ist direkt das Monamminacetat. Nach dem Erkalten verdünnt man das dickliche, grüne Gemisch mit Alkohol und saugt die Mutterlauge von dem ausgeschiedenen Acetat ab. Zur Reinigung des Präparates verrührt man es mit 96%igem Alkohol, saugt mittels Nutsche die grüne Flüssigkeit ab und wiederholt das Aufschlämmen mit Alkohol und Absaugen noch einmal. Schließlich wäscht man noch so lange, bis der zum Nachwaschen benutzte Alkohol fast farblos vom Filter läuft. Die alkoholische Waschflüssigkeit darf eine nur noch schwache Ammoniakreaktion geben. Man streicht den Rückstand auf Ton und trocknet zuerst an der Luft, später im Schwefelsäureexsikkator noch $^1/_4$ Stunde lang. Die Ausbeute an Monamminacetat beträgt aus obigen Mengen etwa 15 g.

Die Substanz bildet unter dem Mikroskop flache Nadeln, die meist zu drusenartigen Häufchen vereinigt sind. In kaltem Wasser

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **41** (1908), 3451.

ist das Monamminacetat ziemlich reichlich, aber doch sehr langsam löslich. Es ist sehr schwer benetzbar. In heißem Wasser löst es sich leicht, kristallisiert beim Erkalten der Lösung nicht wieder aus. Beim Erwärmen in wässeriger Lösung tritt Zersetzung des Komplexes ein, denn die Fällungsmittel Jodkalium, Rhodankalium und Natriumperchlorat bewirken in erwärmten Lösungen keine Ausscheidungen der entsprechenden Monamminsalze mehr, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Alkohol und Aceton lösen das Acetat äußerst langsam und nur wenig.

Analysen.

I 0.5234 g Substanz: 0.1878 g Cr_2O_3.
1.3830 g „ 77.66 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.
1.0359 g „ 6.30 ccm $^1/_5$-norm. HCl.
II 0.7965 g „ 0.2848 g Cr_2O_3.
0.6649 g „ 37.69 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.
1.5095 g „ 8.80 ccm $^1/_5$-norm. HCl.

$$\left\{3\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ Cr_3(OH)_2\\ NH_3\end{matrix}\right]CH_3COO + \left[\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ Cr_3\\ OH\end{matrix}\right](CH_3COO)_2\right\}4H_2O \quad (2579).$$

Ber.: Cr 24.25%; CH_3COO 66.37%; NH_3 1.98%.
Gef.: I Cr 24.57%; CH_3COO 66.28%; NH_3 2.07%.
II Cr 24.48%; CH_3COO 66.91%; NH_3 1.99%.

2. Perchlorat,

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ Cr_3(OH)_2\\ NH_3\end{matrix}\right]ClO_4.3H_2O \quad (715.0).$$

Man stellt durch öfteres Schütteln von etwa 20 g Hexaacetatomonammin-acetat mit 250 ccm Wasser von gewöhnlicher Temperatur eine Lösung her. Eine Filtration vom Ungelösten ist nicht leicht durchführbar. Man läßt daher entweder an einem kühlen Ort die suspendierte Substanz aus der Lösung in einem Standzylinder sich absetzen oder man trennt sie von dieser durch Zentrifugieren. Die klare Lösung erscheint bei künstlicher Beleuchtung im durchfallenden Licht rot, im auffallenden grün. Man versetzt sie nach und nach mit kalt gesättigter Natriumperchloratlösung. Nach einiger Zeit scheidet sich das in schönen, verhältnismäßig großen, häufig parallel aufeinandergeschichteten, grünen Tafeln von quadratförmigem Umriß kristallisierende Perchlorat der Monamminbase aus. Man saugt es von der Mutterlauge ab und wäscht

es mit wenig eiskaltem Wasser. Es wird auf Ton abgepreßt und $^1/_2$ Tag lang an der Luft und schließlich $^1/_4$ Stunde über Schwefelsäure getrocknet. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich, ebenso in Methylalkohol, weniger in Äthylalkohol und Aceton.

Analyse.

0.6219 g Substanz: 0.2004 g Cr_2O_3.
0.6219 g „ 0.1200 g AgCl.[1]
0.6107 g „ 4.55 ccm $^1/_5$-norm. HCl.

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ Cr_3(OH)_2\\ NH_3\end{matrix}\right] ClO_4 . 3H_2O \quad (715.0).$$

Ber.: Cr 21.87%; Cl 4.96%; NH_3 2.38%.
Gef.: Cr 22.06%; Cl 4.77%; NH_3 2.54%.

3. Jodid.

180 ccm der bei gewöhnlicher Temperatur, wie es bei der Darstellung des Perchlorats beschrieben wurde, gewonnenen Monammin-acetatlösung versetzt man zur Beseitigung etwa vorhandenen Triamminsalzes mit etwa 10 g Jodkalium, filtriert nach einiger Zeit das ausgeschiedene Salz ab und fügt nunmehr zum Filtrat noch 70 g festes Jodkalium. Nach ca. 1 Stunde saugt man das auskristallisierte Monamminjodid auf der Nutsche scharf ab, wäscht es mit wenig einer Mischung von gleichen Teilen Essigäther, Alkohol und eiskaltem Wasser und läßt es auf Ton 4 Stunden lang an der Luft trocknen.

Es kristallisiert in quadratförmigen, dünnen, grünen Blättchen. In Wasser, Äthyl- und Methylalkohol löst es sich leicht, nicht in Äther und Essigäther.

Dieses Salz ist von A. Werner[2] auf andere Weise schon erhalten worden.

Analysen.

I 0.5495 g Substanz: 0.1735 g Cr_2O_3.
0.7736 g „ 32.36 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.
0.5495 g „ 7.29 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$.[3]

[1] Zur Bestimmung der Überchlorsäure wurde das Salz mit Soda im Platintiegel mäßig erhitzt und das gebildete Chlorion mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung gefällt.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **41** (1908), 3451.

[3] Halogenbestimmung nach Volhard in salpetersaurer Lösung nach Ausfällung des Chroms durch Ammoniak mittels $^1/_{10}$-norm. Silbernitrat- und Rhodanammonlösung.

0.1719 g Substanz: 4.53 ccm $^1/_{20}$-norm. $Na_2S_2O_3$.[1]
0.7759 g „ 6.49 ccm $^1/_5$-norm. HCl.
II 0.3520 g „ 9.82 ccm $^1/_{20}$-norm. $Na_2S_2O_3$.[1]
0.4333 g „ 2.71 ccm $^1/_5$-norm. HCl.

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ Cr_3(OH)_2\\ NH_3\end{matrix}\right] J \cdot 2H_2O \quad (724.5).$$

Ber.: Cr 21.58%; CH_3COO 48.88%; J 17.51%; NH_3 2.35%.
Gef.: I Cr 21.62%; CH_3COO 49.38%; J 16.84%; NH_3 2.85%.
J 16.73%;
II — — J 17.71%; NH_3 2.13%.

Wie im Allgemeinen Teil S. 26 erwähnt wurde, erhielt ich mit Rhodankalium aus der Lösung des Monamminacetats Rhodanide mit zu hohem Ammoniakgehalt.

Analysen.

I 0.3345 g Substanz: 3.72 ccm $^1/_5$-norm. HCl = 3.78% NH_3.
II 0.2552 g „ 2.98 ccm $^1/_5$-norm. HCl = 3.98% NH_3.

Da für das wasserfreie Monamminrhodanid nur 2.69% Ammoniak berechnet sind, ist der gefundene Wert viel zu hoch. Den vermutlichen Grund siehe oben S. 26. Ebenso war oben S. 26 erwähnt worden, daß ein Quecksilberjodiddoppelsalz zuviel Ammoniak enthielt. Man erhält es durch Zusatz einer Quecksilberjodidjodkaliumlösung zur Lösung des Monamminacetats in Form eines gelbgrünen, kristallinischen Pulvers, das in Wasser sehr schwerlöslich ist.

Analyse.

0.5816 g Substanz: 0.1022 g Cr_2O_3 = 12.0% Cr.
0.7703 g „ 5.02 ccm $^1/_5$-norm. HCl = 2.22% NH_3.
Hiernach verhält sich $Cr : NH_3 = 3 : 1.7$.

---

[1] Jodbestimmung durch Destillation mit Ferri-ammon-sulfat und verdünnter Schwefelsäure und Titration des überdestillierten Jods.

III. Über eine Rhodanato-hexaacetato-trichromi-Verbindung.[1]

Man erwärmt eine Lösung von 15 g Hexaacetato-biacetat und 5 g Rhodankalium in 40 ccm Wasser nach Zusatz von 4 g Eisessig auf dem Wasserbade; hierbei scheidet sich die Verbindung in sehr guter Ausbeute (etwa 80% der berechneten Menge) ab. Man läßt erkalten und saugt das saftgrüne, kristallinische Pulver ab, zerdrückt die Aggregate auf der Nutsche und wäscht mit kaltem Wasser aus, bis die das Filter verlassende Flüssigkeit nur noch schwach gefärbt ist. Alsdann streicht man das Präparat auf Ton und trocknet es nachher noch $^1/_2$ Stunde lang über Schwefelsäure. Zur Analyse verwendet man, um ein von Rhodankalium völlig freies Produkt zu erhalten, am besten die aus 50%igem Methylalkohol umkristallisierte Verbindung, die zuvor noch $^1/_2$ Stunde im Schwefelsäureexsikkator getrocknet war.

Die Bildung der Verbindung erfolgt auch bei gewöhnlicher Temperatur, nur viel langsamer. Seine Eigenschaften sind bereits auf S. 28 beschrieben.

Analyse der aus 50%igem Methylalkohol umkristallisierten Verbindung.

I	0.7137 g	Substanz:	0.2502 g Cr_2O_3.
	0.7137 g	„	10.79 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$.
II	0.6893 g	Substanz:	0.2409 g Cr_2O_3.
	0.6893 g	„	10.41 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$.
	1.3604 g	„	62.98 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.[2]
III	1.0853 g	„	0.3787 g Cr_2O_3.
	1.0853 g	„	16.07 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$.

$$\begin{bmatrix} (CH_3COO)_6 \\ Cr_3(OH)_2 \\ CNS \end{bmatrix} . 3H_2O \quad (656.5).$$

[1] Vgl. hierzu das oben S. 27 im Allgemeinen Teil Gesagte.

[2] Die Bestimmung der Essigsäure kann, wie ich hier bemerken möchte, in diesem Falle sehr gut durch Destillation der mit Schwefelsäure und Silbersulfat versetzten Lösung im Wasserdampfstrom ausgeführt werden. Eine Zersetzung des Rhodansilbers durch die zu Ende der Destillation ziemlich konzentrierte Schwefelsäure konnte in keinem Falle konstatiert werden.

Ber.:	Cr 23.82%;	CH_3COO 53.94%;	CNS 8.84%.
Gef.: I	Cr 24.00%;	—	CNS 8.78%.
II	Cr 23.93%;	CH_3COO 54.6 %;	CNS 8.77%.
III	Cr 23.89%;	—	CNS 8.60%.

Eine Untersuchung über das Verhalten der drei Moleküle Wasser des Körpers im Vakuum über Schwefelsäure ergab folgendes Resultat:

Im Laufe von 7 Wochen verloren unter diesen Umständen 1.4480 g Substanz 0.0496 g H_2O = 3.43% H_2O und die gleiche Menge in 11 Wochen 0.0617 g H_2O = 4.26% H_2O, in 15 Wochen 0.0677 g H_2O = 4.67% H_2O. Berechnet ist für einen Verlust von 1 Mol. H_2O : 2.74%, für einen Verlust von 2 Mol. H_2O : 5.48%. Hiernach verliert das Salz nur sehr langsam Wasser, in 7 Wochen etwa $1^1/_4$ Mol. H_2O, in 11 Wochen etwa 1.6 Mol. H_2O und in 15 Wochen etwa 1.7 Mol. H_2O.

Eine sehr bemerkenswerte Reaktion des Rhodanatokörpers ist folgende:

Aus seiner Lösung in Methylalkohol scheidet sich auf Zusatz von konzentriertem wässerigen Ammoniak bald eine hellgrüne Verbindung in feinen Nadeln aus, die das Rhodanid[1] der im 1. Teil beschriebenen Hexaacetato-triammin-base (S. 23) in unreinem Zustande vorstellt. Zu diesem Rhodanid gelangt man auch nach der auf S. 61 für eine zweite Darstellung des Bromids beschriebenen Methode.

Ebenso erhält man aus der methylalkoholischen mit Pyridin versetzten Lösung das Rhodanid der von Weinland und Gussmann[2] aufgefundenen Tripyridinbase. In besonders gut ausgebildeten Kristallen habe ich diese Verbindung durch Lösen von 5 g Rhodanatokörper in 50 g kaltem Pyridin erhalten. Aus der filtrierten grünen Lösung kristallisiert beim Verdunsten des Pyridins an der Luft allmählich das olivgrüne Rhodanid der Tripyridinbase aus. Es bildet hellolivgrüne, flache Prismen mit lang zugespitzten Enden

---

[1] Analyse eines solchen Rhodanids.
0.5625 g Substanz: 146.8 ccm $^1/_{20}$-norm. $Na_2S_2O_3$ = 22.7% Cr.
0.7140 g „ 12.54 ccm $^1/_5$-norm. HCl = 6.0% NH_3.
0.5531 g „ 7.38 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$ = 7.71% CNS.
0.7261 g „ 31.66 ccm $^1/_5$-norm. NaOH = 51.5% CH_3COO.
Hiernach verhalten sich:

$$Cr : NH_3 : CNS : CH_3COO = 3 : 2.4 : 0.92 : 6.0.$$

[2] *Z. anorg Chem.* 67 (1910), 174.

Analyse.

0.3477 g Substanz: 0.0917 g Cr_2O_3.
0.3048 g „ 3.88 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$.
0.4047 g „ 7.02 ccm $^1/_5$-norm. HCl.

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ Cr_3(OH)_2\\ (C_5H_5N)_3\end{matrix}\right]CNS.1H_2O \quad (857.8).$$

Ber.: Cr 18.23%; CNS 6.77%; C_5H_5N 27.65%.
Gef.: Cr 18.06%; CNS 7.4 %; C_5H_5N 27.42%.

IV. Über Salze einer violetten Pentaacetato-trichromi-base.

Das leitende Salz dieser Reihe ist, wie oben S. 31 ausgeführt, das Monoacetat. Es ist charakterisiert durch seine Kristallform (Spaltstücke von Rhomboedern) und durch seine im Vergleich zu den anderen Salzen geringe Löslichkeit. Bei der Behandlung der anderen Salze, soweit sie Essigsäure im Anion enthalten, mit Wasser, scheidet sich daher, da sie außerdem hydrolytisch gespalten sind, dieses weniger leichtlösliche Monoacetat aus. Es sei besonders bemerkt, daß auch die Salze der Mineralsäuren[1] sich so verhalten, z. B. das Chloridacetat:

$$\left\{\begin{bmatrix}(CH_3COO)_5\\Cr_3(OH)_3\\H_2O\end{bmatrix}CH_3COO + \begin{bmatrix}(CH_3COO)_5\\Cr_3(OH)_2\\H_2O\end{bmatrix}\begin{matrix}CH_3COO\\Cl\end{matrix}\right\} + H_2O =$$

$$2\begin{bmatrix}(CH_3COO)_5\\Cr_3(OH)_3\\H_2O\end{bmatrix}CH_3COO + HCl.$$

Während bei der Hexaacetatochrombase, sowie bei der Eisenacetato- und bei der pyridinhaltigen Hexaacetatochrombase die Chloroplatinate schwerlöslich waren, ist das Chloroplatinat der violetten Base leichtlöslich, so daß es aus einer mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzten Lösung des Monoacetats von mir nicht erhalten werden konnte. Es schied sich das Monoacetat unverändert wieder aus.

1. Sesquiacetat,

$$\left\{\begin{bmatrix}(CH_3COO)_5\\Cr_3(OH)_3\\H_2O\end{bmatrix}CH_3COO + \begin{bmatrix}(CH_3COO)_5\\Cr_3(OH)_2\\H_2O\end{bmatrix}(CH_3COO)_2\right\}\cdot 10\,H_2O \qquad (1381).$$

Diejenigen Salze der violetten Base, zu denen man von der grünen Hexaacetato-trichromi-base aus zuerst gelangt, sind das nadelförmige Sesquiacetat und das rhomboedrische Monoacetat. Diese dienen als Ausgangsmaterial zur Darstellung der anderen Salze.

---

[1] Bei dem Bromidacetat scheidet sich unter diesen Umständen nur wenig Monoacetat aus.

Zur Gewinnung des nadligen Sesquiacetats verfährt man folgendermaßen:

Man löst etwa 80 g des grünen Biacetats der Hexaacetatochrombase[1] in ca. 400 ccm Wasser und verdampft die Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade, bis der Rückstand einen sehr dicken Sirup bildet. Die Farbe ist dann schon nicht mehr rein grün. Man nimmt von neuem mit 400 ccm Wasser auf, verdampft wiederum und wiederholt dies noch einmal, im ganzen verdampft man die Lösung also dreimal, und zwar das letztemal bis zur Trockne. Man löst 30 g des schmutziggrünen Rückstandes in etwa 45 ccm Wasser durch Erwärmen, filtriert die schmutziggrüne Lösung heiß von dem fast stets vorhandenen, schwerlöslichen grünen Acetat (S. 55) ab und fügt dem blanken Filtrat 24 g festes Ammoniumacetat hinzu, erwärmt zur vollständigen Lösung des letzteren nochmals auf dem Wasserbade und läßt dann erkalten. Im Laufe eines Tages scheidet sich das hellviolette, nadelförmige Sesquiacetat in einer Ausbeute von etwa 15—20% des grünen Biacetats aus. Man saugt die jetzt rein grün gefärbte Mutterlauge vom violetten Salz ab und wäscht dieses mit absolutem Alkohol, bis derselbe fast farblos abläuft. Läßt man die Mutterlauge bei etwa 40° längere Zeit stehen, so erhält man nochmals annähernd die gleiche Menge Sesquiacetat. Um dasselbe vollständig von Ammoniumacetat zu befreien, muß man es mit absolutem Alkohol verreiben, diesen absaugen und das Salz noch einmal ebenso behandeln. Man läßt es dann an der Luft liegen, bis der größte Teil des Alkohols verdunstet ist und legt es schließlich kurze Zeit über Schwefelsäure zur völligen Trocknung. So dargestellt ist das Sesquiacetat meist direkt rein und erscheint unter dem Mikroskop durchaus einheitlich. Sollte es durch den schwerlöslichen, grünen Körper etwas verunreinigt sein, so löst man es in der gerade hinreichenden Menge warmen Wassers (1 Teil in ca. 22 Teilen Wasser), filtriert, fügt etwa die sechs- bis achtfache Menge (in bezug auf die Menge des angewandten Sesquiacetats) Ammoniumacetat und etwas verdünnte Essig-

[1] Wie oben S. 55 angegeben, erhält man dieses Biacetat durch Eindampfen seiner essigsauren Lösung auf dem Wasserbade. Es empfiehlt sich nicht, das Salz so lange zu erhitzen, bis es nicht mehr nach Essigsäure riecht, da sich hierbei erhebliche Mengen des S. 55 erwähnten sehr schwerlöslichen, grünen Acetats bilden, sondern es ist vorzuziehen, es zur Beseitigung anhängender Essigsäure über Natronkalk zu legen. Verwendet man ein noch stark nach Essigsäure riechendes Präparat zur Darstellung der violetten Base, so muß noch ein- oder zweimal mehr eingedampft werden, als oben angegeben.

säure hinzu, erwärmt zur Lösung und läßt erkalten. Das ausgeschiedene Acetat wird, wie oben, mit Alkohol gereinigt.

Es bildet lange, dünne, flache, gerade abgeschnittene Nadeln, die häufig zu Büscheln aggregiert sind. Es ist unlöslich in Aceton und Methylalkohol und wenig löslich in Äthylalkohol.

Zur Analyse wurde die Substanz eine halbe Stunde lang über Schwefelsäure getrocknet.

Analysen.

I 0.3245 g Substanz: 0.1070 g Cr_2O_3.
0.8503 g „ 39.71 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.
II 0.4191 g „ 0.1389 g Cr_2O_3.
0.4741 g „ 22.43 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.

$$\left\{\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\ Cr_3(OH)_3\\ H_2O\end{matrix}\right]CH_3COO + \left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\ Cr_3(OH)_2\\ H_2O\end{matrix}\right](CH_3COO)_2\right\}10\,H_2O\ (1381)$$

Ber.: Cr 22.64%; CH_3COO 55.55%.
Gef.: I Cr 22.58%; CH_3COO 55.1%.
II Cr 22.69%; CH_3COO 55.8%.

Wie oben S. 76 bei der Reinigung des Sesquiacetats schon bemerkt wurde, kann man dasselbe auch aus dem als nächstes Salz der violetten Reihe zu beschreibenden Monoacetat durch Einwirkung von Ammoniumacetat allein oder auch von verdünnter Essigsäure mit Ammoniumacetat erhalten. Daß ohne Zusatz von freier Säure, allein mit Ammoniumacetat aus dem violetten Monoacetat das Sesquiacetat sich bilden kann, ist sehr bemerkenswert. Man muß hier die Annahme machen, daß sich Ammoniumacetat in Ammoniak und Essigsäure gespalten hat und die letztere die Salzbildung bewirkt hat.

a) Einer Lösung von 4 g Monoacetat in 80 ccm warmem Wasser, die unter Zusatz von 25 ccm Methylalkohol hergestellt war, wurden 10 g Ammoniumacetat hinzugefügt. Nach eingetretener Lösung wurde die Mischung bei etwa 30° verdunstet, wobei bald, und zwar nach mehrmaliger Erschütterung der Kristallisierschale (die Lösung ist manchmal übersättigt), die Abscheidung des nadelförmigen Acetats beginnt.

Analyse.

0.3504 g Substanz: 0.1171 g Cr_2O_3.
0.6271 g „ 29.22 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.

Ber.: Cr 22.64%; CH_3COO 55.55%.
Gef.: Cr 22.88%; CH_3COO 55.0%.

b) 4 g Monoacetat werden in 80 ccm warmem Wasser und 25 ccm Methylalkohol gelöst und der Lösung nach der Filtration 10 g Ammoniumacetat und 7.5 g konzentrierte Essigsäure zugefügt. Nach etwa 1—2tägigem Stehen bei ungefähr 30° haben sich lange, hellviolette, an den Enden gerade abgeschnittene Nadeln ausgeschieden.

Analyse.

0.3059 g Substanz: 0.1013 g Cr_2O_3.
0.8035 g „ 37.78 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.
Ber.: Cr 22.64%; CH_3COO 55.55%.
Gef.: Cr 22.67%; CH_3COO 55.50%.

Über die Bildung essigsäurereicherer Acetate siehe weiter unten S. 84 und S. 85.

Bestimmung des Wasserverlustes des Sesquiacetats im Vakuum über Schwefelsäure.

2.5001 g Substanz verloren in 7 Wochen im Vakuum über Schwefelsäure 0.3301 g Wasser = 13.20% H_2O. Hiernach war Gewichtskonstanz eingetreten. Für den Verlust von 10 Mol. H_2O aus

$$\left\{\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\(OH)_3\end{matrix}\right]CH_3COO + \left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\(OH)_2\end{matrix}\right](CH_3COO)_2\right\}\ 12\,H_2O$$

berechnen sich 13.04%.

Von den 12 Molekülen Wasser haften demnach zwei fester, als die übrigen zehn (vgl. hierzu unten S. 82).

2. Monoacetat,

a) mit $12H_2O$,[1]

$$\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\(OH)_3\\H_2O\end{matrix}\right]CH_3COO.11\,H_2O \quad (777.7).$$

Ebenso wie das Sesquiacetat kann man vom grünen Hexa-acetatobiacetat aus auch das rhomboedrische Monoacetat der violetten Base darstellen. Man verfährt hierzu, wie bei der Darstellung des Sesquiacetats, verdampft aber im ganzen nur zweimal und zuletzt nur soweit, bis ein dünner Sirup entstanden ist. Beim Erkalten scheidet sich dann meist das Monoacetat in dunkelvioletten Kristallen aus. Man wäscht es mit 50%igem Aceton. Als eine unbedingt

[1] b) s. unten S. 83.

sichere Darstellungsmethode kann jedoch diese nicht gelten, da es für die Abscheidung des Monoacetats sehr auf die Menge der violetten Komponente in der Lösung ankommt.

Mit mehr Aussicht auf Erfolg und eine gute Ausbeute kann man das Monoacetat aber auch folgendermaßen gewinnen:

Man verdampft beim zweiten Male zur völligen Trockne, zerreibt den Rückstand zu einem feinen Pulver, übergießt 50 g desselben mit 100 ccm Wasser von gewöhnlicher Temperatur und läßt unter häufigem Schütteln 3 Tage lang stehen, wobei sich das Salz ausscheidet. Die Ausbeute beträgt etwa 10—15% vom Ausgangsmaterial.

Analyse eines nach dieser Methode dargestellten und aus schwach essigsaurem Wasser umkristallisierten Monoacetats:

0.5211 g Substanz: 0.1519 g Cr_2O_3.

0.6439 g „ 25.24 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\(OH)_3\\H_2O\end{matrix}\right]Cr_3\,CH_3COO.11\,H_2O.$$

Ber.: Cr 20.11%; CH_3COO 45.53%.

Gef.: Cr 19.96%; CH_3COO 46.27%.

Das Monoacetat bildet blauviolette Rhomboeder.[1] Am häufigsten treten Spaltstücke von diesen auf. Die Kristalle sind schwach doppelbrechend und zeigen Dichroismus, und zwar rotviolett und blau. In Wasser löst es sich im Verhältnis 1 : 21.5 bei 17.5° (s. unten S. 82). Leichter löst es sich in heißem Wasser, dem etwas Methylalkohol zugesetzt ist. Es ist ferner ziemlich leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, wenig in Aceton und gar nicht in Äther. Das beste Lösungsmittel ist 96%iger Eisessig. Das Salz läßt sich unzersetzt aus kaltem und warmem Wasser umkristallisieren.

Analyse eines aus Wasser umkristallisierten Monoacetats:

0.3031 g Substanz: 0.0898 g Cr_2O_3.

Ber.: Cr 20.11%; gef.: Cr 20.29%.

Soll dies jedoch aus heißem Wasser geschehen, so setzt man etwas verdünnte Essigsäure und Methylalkohol zu. Die frisch bereitete Lösung des Salzes reagiert neutral, nach etwa 4 Tagen ist sie aber schwach sauer.

[1] Diese Kenntnis verdanke ich Herrn Privatdozenten Dr. Lang, der die Freundlichkeit hatte, die Kristalle auf ihre Kristallform und auf ihr optisches Verhalten zu untersuchen.

. Obwohl die oben geschilderte Methode eine ziemlich gute Ausbeute an Monoacetat (15—20%) liefert, so ist dennoch den beiden in folgendem zu beschreibenden Darstellungsverfahren der Vorzug zu geben, da bei jener die Konzentration der violetten und grünen Acetate in der wässerigen Lösung von der größten Bedeutung ist. So kann es z. B. bei dieser vorkommen, daß das Monoacetat gar nicht erhalten wird. In diesem Fall ist das grüne Hexaacetatobiacetat zu wenig oder zu oft mit Wasser eingedampft worden.

Eines der beiden sicher zum Ziele führenden Verfahren ist das folgende:

Man geht vom Sesquiacetat der violetten Base aus. Man verrührt 10 g davon mit 35 g heißem Wasser; hierbei findet vorübergehend Lösung statt, und bald beginnt die Abscheidung des Monoacetats, die beim Verdunsten der Lösung an der Luft weiter fortschreitet. Die Ausbeute beträgt, wenn man nach 1 Stunde abfiltriert, 80—83% vom angewandten Sesquiacetat.

Analysen.

I 0.6462 g Substanz: 0.1918 g Cr_2O_3.
II 0.5449 g „ 0.1603 g Cr_2O_3.
0.4645 g „ 17.91 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.
III 0.2777 g „ 0.0825 g Cr_2O_3.
0.1975 g „ 0.1347 g CO_2 und 0.0988 g H_2O.
0.4456 g „ 17.30 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\ Cr_3(OH)_3\\ H_2O\end{matrix}\right]CH_3COO.11H_2O \quad (777.7).$$

Ber.: Cr 20.11%; CH_3COO 45.53%; C 18.52%; H 5.83%.
Gef.: I Cr 20.32%.
II Cr 20.14%; CH_3COO 45.51%.
III Cr 20.34%; CH_3COO 45.83%; C 18.60; H 5.60%.

Bei dem zweiten sicheren und in Beziehung auf Ausbeute und Reinheit des Produktes vorteilhaften Verfahren zur Darstellung des Monoacetats geht man von dem im V. Abschnitt (S. 91) beschriebenen, in tetragonalen Bipyramiden kristallisierenden Sesquiacetat der Triacetatobase aus, indem man in das Kation von diesem durch Erwärmen mit verdünnter Essigsäure Acetatoreste einführt:

$$\left\{\begin{array}{l}\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_4\end{matrix}\right](CH_3COO)_2\\ \left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_5\end{matrix}\right]CH_3COO\end{array}\right\} + 3\,CH_3COOH =$$

$$H_2O + 2\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\(OH)_3\\H_2O\end{matrix}\right]CH_3COO.$$

30 g des rotvioletten bipyramidalen Acetats werden in 200 ccm 10%iger Essigsäure durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Dann läßt man die filtrierte Lösung einige Zeit in einer flachen Kristallisierschale bei einer Temperatur von 60° stehen. Man bemerkt hierbei, daß die ursprünglich rotviolette Lösung des bipyramidalen Acetats eine mehr blauviolette Färbung annimmt. Nach wenigen Stunden beginnt die Abscheidung des Monoacetats in großen Platten, die aus Spaltstücken von Rhomboedern bestehen. Beim Erkalten und langsamen Verdunsten der überstehenden Mutterlauge bei gewöhnlicher Temperatur kristallisiert noch ein weiterer Teil des Monoacetats aus. In der Regel werden auf diese Weise aus 100 g angewandtem rotvioletten Sesquiacetat 65—70 g Monoacetat erhalten. Sollten sich etwa nebenbei auch hellviolette Nadeln eines Acetats von höherem Essigsäuregehalt mit abscheiden, so setzt man zur Lösung noch etwas warmes Wasser, wodurch eine hydrolytische Spaltung in Monoacetat und Essigsäure erfolgt.

Analysen von einem nach dieser Methode dargestellten Monoacetat:

I 0.3877 g Substanz: 0.1152 g Cr_2O_3.
II 0.2913 g „ 0.0862 g Cr_2O_3.

Ber.: Cr 20.11%.
Gef.: I Cr 20.34%.
II Cr 20.26%.

Die letzte von mir beobachtete Bildungsweise des Monoacetats ist folgende:

Wie ich im Allgemeinen Teil (S. 40) erwähnt habe, vermochte ich aus dem Biacetat der Hexaacetatobase ein Doppelacetat der grünen Hexaacetato- und der violetten Pentaacetatobase zu isolieren (seine Darstellung und Beschreibung s. unten S. 90). Dieses liefert mit warmem Wasser das Monoacetat der violetten Pentaacetatobase. Man übergießt 5 g des Doppelacetats mit

10 ccm lauwarmen Wassers und rührt nun, hierbei scheidet sich nach einigen Minuten das Pentaacetato-monoacetat in den charakteristischen rhombischen Spaltstücken ab. Man erhält etwas mehr als die Hälfte des angewandten Doppelacetats.

Analyse.

0.4222 g Substanz: 0.1246 g Cr_2O_3.
0.3552 g „ 13.89 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.
Ber.: Cr 20.11%; CH_3COO 45.53%.
Gef.: Cr 20.21%; CH_3COO 46.2%.

Bestimmung der Löslichkeit des Monoacetats in Wasser.

Eine Probe des Salzes wurde fein verrieben und mit einer zur Lösung nicht genügenden Menge Wasser einen halben Tag lang bei 17.5° geschüttelt.

12.986 g des Filtrates lieferten beim Eindampfen und Veraschen des Rückstandes im Platintiegel 0.1698 g Cr_2O_3 entsprechend 0.5783 g Monoacetat. Hiernach löst sich 1 Teil des Monoacetats in 21.5 Teilen Wasser von 17.5°.

Wasserverlust des Monoacetats beim Trocknen.

a) Im Vakuum über Schwefelsäure verliert das zerriebene Monoacetat schnell Wasser, wobei es eine mehr blaue Färbung annimmt. Schon nach 8 Tagen ist Gewichtskonstanz erreicht.

Nach etwa 7 Wochen langem Liegen im Vakuum über Schwefelsäure hatten 1.9132 g Substanz 0.4916 g Wasser verloren = 25.69% H_2O. Für einen Verlust von 11 Mol. H_2O sind 25.48% Verlust berechnet. Hiernach hat das Salz von den 12 Mol. hierbei 11 verloren.

Eine Chrombestimmung ergab aus 0.3068 g entwässertem Salz 0.1220 g Cr_2O_3 = 27.23% Cr; für

$$\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\(OH)_3\\H_2O\end{matrix}\right]CH_3COO \quad (579.5)$$

ist berechnet: 26.98% Cr.

b) Läßt man das Monoacetat bei einer Temperatur von 60° verwittern, so entweichen innerhalb 5 Stunden 11 Mol. H_2O.

1.5410 g Substanz verloren 0.3815 g H_2O = 24.76%. Die Analyse dieses Trockenrückstandes zeigte, daß in dem Verhältnis von Chrom zu Essigsäure keine Änderung eingetreten war,

daß also auch beim Erhitzen auf 60° nur eine Abgabe von 11 Mol. H_2O stattgefunden hatte.

Analyse.

0.3678 g Substanz: 0.1424 g Cr_2O_3.
0.4992 g „ 25.97 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.

Ber.: Cr 26.98%; CH_3COO 61.11%.
Gef.: Cr 26.5%; CH_3COO 61.4%.

Bestimmung des Molekulargewichtes des Monoacetats mit 1 Mol. H_2O auf kryoskopischem Wege.

1. 0.1069 g Substanz bewirkten in 20.433 g Wasser eine Depression von 0.017° (Mittel von 0.019°, 0.017° und 0.014°), was einem Molekulargewicht von 569 entspricht. Konstante des Wassers: 18.5 (nach Raoult)[1].

2. 0.1131 g Substanz bewirkten in 22.532 g Acetophenon eine Depression von im Mittel 0.0875° (0.085° und 0.090°), was ein Molekulargewicht von 324 ergibt. Die Gefrierpunktskonstante beträgt für Acetophenon nach Garelli und Montanari[1] 56.5.

3. 0.2193 g Substanz bewirkten in 23.374 g Acetophenon eine Depression von im Mittel 0.0935° (0.097° und 0.090°), was den Wert 567 ergibt.

4. 0.3406 g Substanz bewirkten in 24.11 g Acetophenon eine Gefrierpunktserniedrigung von im Mittel 0.0935° (0.096°, 0.093° und 0.092°), was einem Molekulargewicht von 853.6 entspricht.

Berechnet ist für die Formel mit drei Cr-Atomen 579.

b) Monoacetat mit $6H_2O$.

3 g rhomboedrisches Monoacetat werden zu einem feinen Pulver verrieben und auf dem Filter einer Nutsche ausgebreitet. Indem man einen starken Luftstrom durch das Filter saugt, gießt man in einem Zuge 40 ccm Methylalkohol auf das Pulver. Es findet im Augenblick Lösung des Monoacetats statt, aber aus dem dunkelvioletten Filtrat scheidet sich sofort ein hellvioletter, pulverförmiger Körper ab. Nach etwa 1 Stunde trennt man ihn von der schwach gefärbten Mutterlauge und wäscht ihn mit Methylalkohol, in welchem das neue Hydrat nunmehr unlöslich ist. Es wird auf Ton abgepreßt und $^1/_2$ Stunde lang auf letzterem an der Luft getrocknet.

[1] Tabellen von Landolt-Börnstein, 3. Auflage S. 501 u. 503.

Das Acetat bildet unter dem Mikroskop kleine, dicke Plättchen von rhombischem Umriß. Es ist sehr schwer löslich in Äthyl- und Methylalkohol und in Aceton, ziemlich leichtlöslich dagegen in Wasser. Aus der Lösung in letzterem scheidet sich beim Verdunsten des Wassers wieder das Monoacetat mit 12 Mol. Wasser ab.

Analyse.

0.1961 g Substanz: 0.0665 g Cr_2O_3.
0.2635 g „ 11.57 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\ Cr_3\,(OH)_3\\ H_2O\end{matrix}\right]CH_3COO.5\,H_2O \quad (669.6).$$

Ber.: Cr 23.35%; CH_3COO 52.88%.
Gef.: Cr 23.22%; CH_3COO 51.83%.

Aus den beiden beschriebenen Salzen, dem Sesqui- oder dem Monoacetat stellte ich die folgenden Salze der Pentaacetatobase her.

3. Triacetat.

Ich erhielt auf zwei Wegen das Triacetat der Pentaacetatobase, aber mit verschiedenem Wassergehalt.

a) Acetat mit $3H_2O$.

Aus einer Lösung von Monoacetat in einer Mischung gleicher Teile 96%igen Alkohols und 25%iger wässeriger Essigsäure scheidet sich über Schwefelsäure nach einigen Tagen ein hellviolettes Salz in langen, flachen Prismen aus. Es ist ein Triacetat der Pentaacetatobase. Ich wusch das Salz mit Aceton und trocknete es $^1/_2$ Stunde lang über Schwefelsäure.

Analyse.

0.2197 g Substanz: 0.0706 g Cr_2O_3.
0.2512 g „ 14.29 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\ Cr_3\,(OH)_2\\ H_2O\end{matrix}\right]\begin{matrix}(CH_3COO)_2\\ CH_3COOH\end{matrix}.H_2O.^1 \quad (699.5).$$

Ber.: Cr 22.35%; CH_3COO 67.50%.
Gef.: Cr 22.0%; CH_3COO 67.2%.

[1] Über diese Formulierung des Salzes mit einem Essigsäuremolekül siehe oben S. 39.

b) Acetat mit $6H_2O$.

Man löst 4 g Monoacetat in 25 g 96%igem Eisessig und filtriert die violette Lösung in 350 ccm Äther. Es scheidet sich sofort das hellviolette Acetat ab, das mikroskopisch kleine, undeutliche Würfelchen bildet. Man filtriert es nach 1 Stunde auf gewöhnlichem Filter ab und streicht es auf Ton. Ist die Substanz abgetrocknet, so legt man sie noch $^1/_4$ Stunde lang über Schwefelsäure in den Exsikkator.

Das Salz ist leichtlöslich in kaltem und heißem Wasser.

Analysen.

I 0.7178 g Substanz: 0.2183 g Cr_2O_3.
0.5743 g „ 30.37 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.
II 0.5098 g „ 0.1549 g Cr_2O_3.
0.6687 g „ 35.96 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.

$$\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\(OH)_2\\H_2O\end{matrix}\right]\begin{matrix}(CH_3COO)_2\\CH_3COOH\end{matrix}\cdot 4H_2O \quad (753.5).$$

Ber.: Cr 20.75%; CH_3COO 62.66%.
Gef.: I Cr 20.82%; CH_3COO 62.4%.
II Cr 20.81%; CH_3COO 63.5%.

Beide Triacetate liefern beim Übergießen mit Wasser die charakteristischen Rhomboederspaltstücke des Monoacetats.

4. Tetraacetat.

4 g Monoacetat wurden mit 18 ccm 100%igem Eisessig (Kahlbaum) in einem Porzellanmörser verrieben, wobei sogleich Lösung erfolgt. Diese wird filtriert und über Schwefelsäure gestellt. Nach 2—3 Tagen hat sich das Acetat in violetten, regelmäßigen oder länglichen sechsseitigen, dünnen Tafeln abgeschieden. Es wird abfiltriert, mit etwas absolutem Äther und Benzol gewaschen, schnell auf Ton abgedrückt und in den Schwefelsäureexsikkator über geraspeltes Paraffin gebracht, wo es $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde verbleibt. Das Acetat riecht infolge hydrolytischer Spaltung durch den Wasserdampf der Luft nach Essigsäure.

In Wasser ist es ziemlich leicht löslich mit blauvioletter Farbe. Diese Lösung reagiert stark sauer und hinterläßt beim Konzentrieren in mäßiger Wärme Monoacetat.

Analysen.

I 0.5244 g Substanz: 0.1537 g Cr_2O_3.
0.4975 g „ 29.06 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.
II 0.2055 g „ 0.0605 g Cr_2O_3.
0.2865 g „ 16.18 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\(OH)_2\\H_2O\end{matrix}Cr_3\right]\begin{matrix}(CH_3COO)_2\\(CH_3COOH)_2\end{matrix}.2H_2O^1 \quad (777.6).$$

Ber.: Cr 20.11%; CH_3COO 68.31%.
Gef.: I Cr 20.07%; CH_3COO 68.9%.
II Cr 20.16%; CH_3COO 66.7%.

5. Chloridacetat.

Man kann dieses Chloridacetat sowohl vom Mono- als auch vom Sesquiacetat aus erhalten.

a) 2 g Monoacetat löst man in 30 ccm warmem Wasser und fügt 3 g 36%ige Salzsäure hinzu; die filtrierte Lösung liefert über Schwefelsäure im Laufe eines Tages hellviolette Nadeln dieses Chloridacetats. Man wäscht das Salz mit Aceton.

b) Man löst 3.5 g Sesquiacetat in 25 ccm Wasser, fügt 2.5 g 36%ige Salzsäure hinzu, filtriert und stellt über Schwefelsäure.

Das Salz bildet feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Es ist unlöslich in Alkohol und Aceton.

Aus der 10%igen, wässerigen Lösung dieses Chloridacetats scheidet sich beim Verdunsten des Wassers das rhomboedrische Monoacetat aus (siehe oben S. 75). Die überstehende Flüssigkeit reagiert dann sauer.

Analysen.

I 0.2676 g Substanz: 0.0916 g Cr_2O_3 und 0.0259 g AgCl.
0.1584 g „ 7.08 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.
II 0.5228 g „ 0.1789 g Cr_2O_3 und 0,0557 g AgCl.
0.2660 g „ 12.30 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.

$$\left\{\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\(OH)_3\\H_2O\end{matrix}Cr_3\right]CH_3COO + \left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\(OH)_2\\H_2O\end{matrix}Cr_3\right]\begin{matrix}CH_3COO\\Cl\end{matrix}\right\}9H_2O \quad (1339.7).$$

Ber.: Cr 23.34%; Cl 2.65%; CH_3COO 52.87%.
Gef.: I Cr 23.44%; Cl 2.39%; CH_3COO 52.76%.
II Cr 23.43%; Cl 2.63%; CH_3COO 54.6%.

[1] Über diese Formel siehe oben S. 39.

6. Bromidacetate.

Ich erhielt ein Bromidacetat mit einem Bromatom auf sechs Cr-atome und ein solches mit drei Bromatomen auf zwölf Cr-Atome.

a)

$$\left\{\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\ Cr_3\,(OH)_3\\ H_2O\end{matrix}\right]CH_3COO + \left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\ Cr_3\,(OH)_2\\ H_2O\end{matrix}\right]\begin{matrix}CH_3COO\\ Br\end{matrix}\right\}10\,H_2O \quad (1402.2).$$

Iα) Man löst 3.5 g Sesquiacetat unter Erwärmen in 25 ccm Wasser, fügt sogleich 1.5 g 40%ige Bromwasserstoffsäure hinzu und läßt die filtrierte Lösung über Schwefelsäure verdunsten.

Das abgeschiedene Salz wird mit Aceton gewaschen und $1^1/_2$ Stunden über Schwefelsäure getrocknet.

Es bildet violette, feine Nadeln.

β) Man löst 3 g Monoacetat in 30 ccm Wasser unter Zusatz von 1.5 g 40%iger Bromwasserstoffsäure und läßt die Lösung nach der Filtration über Schwefelsäure verdunsten. Man wäscht und trocknet dieses Salz wie das vorige.

Es bildet, wie jenes, violette Nadeln.

Analysen.

α) 0.4764 g Substanz: 0.1531 g Cr_2O_3.
0.8193 g „ 0.1116 g AgBr.
0.5670 g „ 24.52 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.
β) 0.5958 g Substanz: 0.1957 g Cr_2O_3.
0.6281 g „ 4.81 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$.
0.5287 g „ 22.15 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.

Ber.: Cr 22.30%; Br 5.70%; CH_3COO 50.51%.
Gef.: Iα) Cr 22.00%; Br 5.80%; CH_3COO 51.0 %.
β) Cr 22,49%; Br 6.1 %; CH_3COO 49.45%.

II. Leichter gewinnt man dieses Bromidacetat nach folgender Methode:

3 g Monoacetat löst man in 10 ccm 20%iger Bromwasserstoffsäure durch Verreiben in einem Porzellanmörser und filtriert sofort. Nach etwa $1^1/_2$ Stunden hat sich eine reichliche Menge eines hellvioletten Salzes ausgeschieden. Man saugt es, ohne länger zu warten, da sich sonst ziemlich viel grünes Chromibromid bildet, auf einer Nutsche ab und befreit es durch zweimaliges Aufschlämmen mit absolutem Alkohol und Absaugen desselben von anhaftendem Chrombromid und von grünvioletter Mutterlauge. Schließlich wäscht man das Präparat noch einmal mit absolutem Alkohol auf dem Filter nach.

Das so dargestellte Bromid bildet hellviolette Nädelchen. Es löst sich nicht in Alkohol, wohl aber leicht in Wasser.

Analyse.

0.4191 g Substanz: 0.1355 g Cr_2O_3 und: 2.79 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$.
0.5015 g „ 21.64 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.
0.4802 g „ 20.60 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.

Ber.: Cr 22.30%; Br 5.70%; CH_3COO 50.51%.
Gef.: Cr 22.14%; Br 5.32%; CH_3COO 50.9 %.
CH_3COO 50.64%.

b)

$$\left\{\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\ Cr_3(OH)_3\\ H_2O\end{matrix}\right]CH_3COO + 3\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\ Cr_3(OH)_2\\ H_2O\end{matrix}\right]\begin{matrix}CH_3COO\\ Br\end{matrix}\right\}18\,H_2O \quad (2831).$$

5 g Sesquiacetat wurden in 65 ccm warmem Wasser gelöst, zur Lösung 4 g 70%ige Bromwasserstoffsäure hinzugefügt und die filtrierte Flüssigkeit im Vakuum über Schwefelsäure verdunstet.

Das Salz bildet sehr feine, lange Nadeln.

Analyse.

0.4356 g Substanz: 0.1418 g Cr_2O_3.
0.2766 g „ 0.0569 g AgBr.
0.5403 g „ 22.81 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.

Ber.: Cr 22.09%; Br 8.47%; CH_3COO 50.03%.
Gef.: Cr 22.29%; Br 8.75%; CH_3COO 49.83%.

7. Sulfatacetat.

Ich erhielt aus Lösungen, die Sesquiacetat und Schwefelsäure in verschiedenen Mengen enthielten, Salze von annähernd derselben Zusammensetzung; einer Lösung hatte ich auch noch etwas verdünnte Essigsäure hinzugefügt.

I. Man löst 6,5 g Sesquiacetat in einem Gemisch von 40 ccm Wasser, 20 ccm 15%iger Essigsäure und 7 ccm 25%iger Schwefelsäure ohne zu erwärmen auf und fügt dasselbe Volumen Aceton hinzu, worauf sich das Salz sogleich ausscheidet. Man wäscht es mit Aceton.

Es bildet dünne, lange, hellviolette Nadeln, welche häufig zu Büscheln vereinigt sind.

Analyse.

0.1557 g Substanz: 38.34 ccm $^1/_{20}$-norm. $Na_2S_2O_3$.
1.5570 g „ 0.1366 g $BaSO_4$.
0.8152 g „ 34.37 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.

$$\left\{\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\Cr_3(OH)_3\\H_2O\end{matrix}\right]CH_3COO + \left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\Cr_3(OH)_2\\H_2O\end{matrix}\right]\frac{CH_3COO}{\frac{SO_4}{2}}\right\}14.5\,H_2O \qquad (1451.3).$$

Ber.: Cr 21.55%; SO_4 3.31%; CH_3COO 48.91%.
Gef.: Cr 21.38%; SO_4 3.61%; CH_3COO 49.8 %.

II. Aus einer Lösung von 5 g Sesquiacetat in einer Mischung von 1.5 g 25%iger Schwefelsäure und 35 ccm Wasser erhielt ich ebenfalls durch Fällung mit Aceton ein nadliges Sulfatacetat, das dem ersten ähnlich zusammengesetzt war, nur einen anderen Wassergehalt aufwies.

Analyse.

0.3113 g Substanz: 71.5 ccm $^1/_{20}$-norm. $Na_2S_2O_3 = 19.95\%$ Cr.
1.2454 g „ 0.1010 g $BaSO_4 = 3.34\%$ SO_4.
0.5506 g „ 20.62 ccm $^1/_5$-norm. NaOH $= 44.21\%$ CH_3COO.

Hiernach verhalten sich:

$$Cr : SO_4 : CH_3COO = 6 : 0.54 : 11.7.$$

8. Formiatacetat.

Es wurden 3 g Monoacetat mit 10 ccm 85%iger Ameisensäure verrieben, wobei nach kurzer Zeit das Ganze fast völlig erstarrte, indem das Monoacetat sich unter vorübergehender Lösung in das Formiatacetat verwandelte.

Dieses bildet violette Nadeln von Seidenglanz und ist in Wasser leicht löslich.

Analyse.

0.3261 g Substanz: 39.63 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$.
0.1561 g „ 0.1185 g CO_2.
0.4495 g „ 0.2899 g HgCl.[1]

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\Cr_3(OH)_2\\H_2O\end{matrix}\right]\begin{matrix}CH_3COO\\HCOO\end{matrix}.8\,H_2O \qquad (751.6).$$

Ber.: Cr 20.81%; C 20.76%; HCOO 5.99%.
Gef.: Cr 21.11%; C 20.71%; HCOO 6.16%.

[1] Die Ameisensäure wurde nach Franzen und Egger (*Journ. prakt. Chem.* **83** (1911), 323) bestimmt.

9. Doppelverbindung des Monoacetats der Pentaacetatobase mit dem Monoacetat der grünen Hexaacetatobase,

$$\left\{\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\Cr_3(OH)_3\\H_2O\end{matrix}\right]CH_3COO + \left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]CH_3COO\right\}.9H_2O \quad (1345).$$

Den beim zweimaligen Eindampfen einer wässerigen Lösung von 50 g des grünen Biacetats der Hexaacetatobase[1] (siehe oben S. 55) in 250 ccm Wasser zurückbleibenden Rückstand pulvert man und behandelt ihn mit 300 ccm absolutem Alkohol bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln 2 Tage lang. Hierbei löst sich das in die neue Verbindung nicht eingetretene Hexaacetatobiacetat mit grüner Farbe, während ein nadelförmiger, graugrüner Körper ungelöst zurückbleibt. Man filtriert ihn ab und wäscht ihn mit absolutem Alkohol. Nach dem Abpressen des Salzes auf Ton trocknet man es noch $^1/_2$ Stunde im Exsikkator über Schwefelsäure. Die Ausbeute beträgt etwa 18 % des angewandten grünen Biacetats.

Die Doppelverbindung bildet sehr schmale, schiefabgeschnittene, schmutzig-grauviolette Prismen.

Sein interessantes Verhalten gegen Wasser siehe oben S. 81.

Analysen.

I 0.6892 g Substanz: 0.2364 g Cr_2O_3.
0.7171 g „ 34.70 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.
II 0.7480 g „ 0.2558 g Cr_2O_3.
0.7977 g „ 38.41 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.

$Cr_6(CH_3COO)_{13}(OH)_5.10H_2O$ (1345).

Ber.: Cr 23.25 %; CH_3COO 57.05 %.
Gef.: I Cr 23.49 %; CH_3COO 57.12 %.
II Cr 23.42 %; CH_3COO 56.84 %.

[1] Aus der Lösung muß das schwerlösliche, grüne Acetat beseitigt sein (S. 55).

V. Über Salze einer violetten Triacetato-trichromi-base.

Das leitende Salz dieser Reihe ist, wie oben S. 43 bemerkt, das in tetragonalen Bipyramiden kristallisierende Sesquiacetat. Es ist durch seine Kristallform sowie durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser ausgezeichnet.

Wie bei der Behandlung der höheren Acetate der Pentaacetatoreihe mit Wasser das Monoacetat jener Base erhalten wird, so scheidet sich aus der wässerigen Lösung aller bis jetzt von mir dargestellten sauren Acetate der Triacetatoreihe das charakteristische Sesquiacetat ab.

Ein anderes schwerlösliches Salz, etwa ein Chloroplatinat, wie bei der grünen Hexaacetatobase, habe ich bis jetzt nicht beobachten können.

1. Sesquiacetat,

$$\left\{\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_4\end{matrix}\right](CH_3COO)_2 + \left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_5\end{matrix}\right]CH_3COO\right\}.28H_2O \quad (1501.5).$$

In folgendem ist zunächst die Darstellung des Sesquiacetats nach den drei von mir oben S. 43 angegebenen Methoden geschildert.

1. 200 g grünes Hexaacetatobiacetat werden in 2 l Wasser gelöst und die Lösung verdampft, der erhaltene Rückstand wiederum in 2 l Wasser aufgenommen, die Lösung abermals verdampft und dieses alles etwa sechs- bis achtmal wiederholt. Der nunmehr schmutzig-violette Rückstand wird alsdann gepulvert und 100 g desselben in 200 ccm Wasser in der Hitze gelöst, die Lösung filtriert und erkalten gelassen. Nach etwa 8 Tagen hat sich eine reichliche Ausbeute des Salzes als feines kristallinisches Pulver abgesetzt. Man wäscht den Körper mit kaltem Wasser.

Das Sesquiacetat läßt sich sehr gut aus seiner Lösung in 50%-igem Methylalkohol in gut ausgebildeten, ziemlich großen Kristallen (quadratische Bipyramiden) gewinnen. Das so umkristallisierte Acetat besitzt den Vorzug großer Reinheit und verwittert nicht so leicht, wie das mikrokristallinische.

Analyse.

0.3659 g Substanz: 0.1112 g Cr_2O_3.
0.7422 g „ 22.52 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.

$$\left\{\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_4\end{matrix}\right](CH_3COO)_2 + \left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_5\end{matrix}\right]CH_3COO\right\}\begin{matrix}28\,H_2O\\(1501.5).\end{matrix}$$

Ber.: Cr 20.83%; CH_3COO 35.38%.
Gef.: Cr 20.81%; CH_3COO 35.82%.

2. Von der grünen Mutterlauge, die man bei der Darstellung des Pentaacetatosesquiacetats nach dem auf S. 76 beschriebenen Ammoniumacetat-verfahren erhält, verdünnt man etwa 200 ccm mit 2 l Wasser, verdampft die Lösung auf dem Wasserbade in einer flachen Porzellanschale bis zum dünnen Sirup, nimmt wieder mit 2 l Wasser auf und verdampft abermals. In der Regel ist die Flüssigkeit nach diesem zweimaligen Eindampfen violett geworden; sollte dies jedoch nicht der Fall sein, so wiederholt man das Eindampfen noch ein drittes Mal. Man konzentriert die Lösung schließlich bis zum dünnen Sirup und läßt erkalten. Im Laufe von 24 Stunden kristallisiert das oben S. 44 genannte ammoniakhaltige Salz der Formel

$$Cr_9(CH_3COO)_{14}(OH)_{13}(NH_3)_2 \cdot 45\,H_2O$$

in guter Ausbeute aus. Man saugt es ab und befreit es durch Aufstreichen auf Ton von anhängender Mutterlauge. Eventuell kristallisiert man das Acetat aus 96%igem Alkohol um. Um aus diesem Salz das ammoniakfreie bipyramidale Sesquiacetat zu gewinnen, löst man es in möglichst wenig siedend heißem Wasser unter Zusatz von etwas verdünnter Essigsäure und kocht die Lösung $^1/_2$ Stunde lang, worauf beim Erkalten das Sesquiacetat, meist noch nicht ganz frei von Ammoniak, sich ausscheidet. Um es ganz rein zu bekommen, kristallisiert man es nochmals aus heißem Wasser um, dem man etwas verdünnte Essigsäure zugesetzt hat.

Analysen.

I 0.2637 g Substanz: 0.0794 g Cr_2O_3.
0.4712 g „ 14.13 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.
II 0.3057 g „ 0.0942 g Cr_2O_3.

$$\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_4\end{matrix}\right](CH_3COO)_2 + \left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_5\end{matrix}\right]CH_3COO\Big\}\begin{matrix}28\,H_2O\\(1501.5).\end{matrix}$$

Ber.: Cr 20.83%; CH_3COO 35.38%.
Gef.: I Cr 20.62%; CH_3COO 35.40%.
II Cr 21.10%.

3. Man stellt, wie oben S. 55 beschrieben, aus käuflicher, schwefelsäurehaltiger Chromsäure[1] das Biacetat der grünen Hexaacetatobase dar. Etwa 150 g des erhaltenen schwefelsäurehaltigen Biacetats löst man in 2 l Wasser und verdampft die Lösung auf dem Wasserbade in einer flachen Porzellanschale bis zur Sirupskonsistenz; dies wiederholt man vier- bis sechsmal und konzentriert zuletzt bis zum dünnen Sirup. Im Laufe von einigen Tagen kristallisiert das Sulfatacetat der grünen Hexaacetatobase und der violetten Triacetatobase aus (seine Formel siehe S. 47 und S. 51). Man wäscht es mit Aceton. 50 g dieses Sulfatacetats behandelt man mit 125 ccm kaltem Wasser, wobei sich sogleich das pyramidale Sesquiacetat in sehr feiner, körniger Form abscheidet, während die Mutterlauge grün wird. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser erhält man das Salz in schönen kleinen tetragonalen Bipyramiden.

Analyse.

0.5075 g Substanz: 120.9 ccm $^1/_{20}$-norm. $Na_2S_2O_3$.
0.7714 g „ 23.37 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.

Ber.: Cr 20.83%; CH_3COO 35.38%.
Gef.: Cr 20.69%; CH_3COO 35.76%.

Das folgende Salz zeigt für Chrom und Essigsäure etwas höhere Werte, als sie dem Sesquiacetat zukommen. Diese stehen aber doch in demselben Verhältnis zueinander, wie in jenem. Das Acetat ist also das Sesquiacetat, aber etwas verwittert. Die Eigenschaft, leicht zu verwittern, zeigt dieses besonders im feinkristallisierten Zustande.

Analyse.

0.5120 g Substanz: 0.1666 g Cr_2O_3 = 22.28% Cr.
0.7493 g „ 24.69 ccm $^1/_5$-norm. NaOH = 38.89% CH_3COO.

Hiernach verhalten sich:

$$Cr : CH_3COO = 3 : 4.6.$$

Die Eigenschaften des Sesquiacetats, insbesondere seine Löslichkeitsverhältnisse, sind zum Teil schon oben S. 44 mitgeteilt.

[1] In der Preisliste von Merck als Acid. chromic. pur. cryst. Ph. austr. VII bezeichnet.

Zur Bestimmung seiner Löslichkeit in kaltem Wasser wurden 3 g des fein verriebenen Acetats 10 Stunden lang mit 350 ccm Wasser von 17° geschüttelt. 290.09 g des Filtrates ergaben nach dem Eindampfen der Lösung und nach dem Veraschen des Verdunstungsrückstandes im Platintiegel 0.0868 g Cr_2O_3 entsprechend 0.2854 g gelöstem bipyramidalem Sesquiacetat. Hiernach ist 1 Teil des Salzes in 1016 Teilen Wasser von 17° löslich.

Es läßt sich aus heißem Wasser und, wie oben angegeben, aus 50%igem Methylalkohol unverändert umkristallisieren. Die aus einem 30%igen Methylalkohol gewonnenen Kristalle erreichen oft eine beträchtliche Größe, sie erscheinen dann fast schwarzviolett. Auch aus einer Lösung in 2%iger warmer Essigsäure scheidet es sich unverändert wieder aus, wie die folgende Analyse eines so umkristallisierten Salzes zeigt.

Analyse.

0.6101 g Substanz: 0.1833 g Cr_2O_3.
0.7610 g „ 22.52 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.

Ber.: Cr 20.83%; CH_3COO 35.38%.
Gef.: Cr 20.57%; CH_3COO 34.93%.

Aus Lösungen in stärkerer Essigsäure erhält man bei schnellem Verdunsten des Lösungsmittels essigsäurereichere Acetate derselben Reihe (siehe unten S. 97 u. f.).

Bei längerer Einwirkung von stärkerer Essigsäure auf Acetate dieser Base bilden sich, zumal durch Anwendung von Wärme, solche der Pentaacetatoreihe. So schied sich aus einer Lösung des Sesquiacetats der Triacetatobase in 50% Essigsäure bei langsamer Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur zuerst ein nadeliges Salz der Pentaacetatobase[1] mit dem Verhältnis $Cr : CH_3COO = 6 : 12.4$ aus und sodann auf Zusatz von Wasser zur Mutterlauge das charakteristische rhomboedrische Pentaacetatomonoacetat. Auf der Verwandlung des bipyramidalen Sesquiacetats in das Monoacetat der Pentaacetatobase durch verdünnte Essigsäure bei einer Temperatur von etwa 60° beruht eine Darstellung von besonders schön kristallisiertem rhomboedrischen Monoacetat (siehe oben S. 81).

[1] 0.3635 g Subst.: 0.1196 g Cr_2O_3 = 22.53 % Cr.
0.3830 g „ 17.17 ccm $^1/_5$-n. NaOH = 52.9 % CH_3COO.
Hiernach: $Cr : CH_3COO = 6 : 12.4$.

Analyse eines nach dieser Methode bei gewöhnlicher Temperatur dargestellten rhomboedrischen Monoacetats.

0.2913 g Substanz: 0.0862 g Cr_2O_3.
0.3362 g „ 13.45 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.
Ber.: Cr 20.11%; CH_3COO 45.53%.
Gef.: Cr 20.26%; CH_3COO 47.2%.

Wie im Allgemeinen Teil schon kurz berichtet wurde, zeigt der Komplex des Triacetatosesquiacetats ziemliche Beständigkeit Ammoniak gegenüber. Die methylalkoholisch-wässerige Lösung des Salzes wird auch bei längerer Einwirkung von Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur nicht gefällt. Die Farbe der Lösung bleibt violett. Beim Kochen mit Ammoniak tritt jedoch nach etwa 1 Minute Fällung von Chromihydroxyd ein. Anders verhält sich hingegen Natronlauge dem Sesquiacetat gegenüber; zuerst färbt sich die vorher violette Lösung sogleich braun, nach kurzer Zeit aber schlägt die Farbe in grün um. Eine Fällung findet hierbei sobald nicht statt. Erst beim Kochen fällt nach ca. 1 Minute Chromihydroxyd aus.

Bestimmung des Molekulargewichtes des völlig entwässerten bipyramidalen Sesquiacetats in Acetophenon auf kryoskopischem Wege.

0.1136 g Substanz bewirkten in 22.529 g Acetophenon eine Depression von 1. 0.055°, 2. 0.050°, 3. 0.059°, woraus sich die Werte: 518, 569 und 483 ergeben. Berechnet ist für die Formel $^1/_2(Cr_6(CH_3COO)_9(OH)_9)$ das Molekulargewicht 498.5.

Sesquiacetat von anderer Kristallform.

4 g bipyramidales Sesquiacetat löst man in 40 ccm siedend heißem Wasser, filtriert und versetzt das Filtrat mit einer Lösung von 3 g Ammoniumacetat in 4 ccm Wasser. Läßt man diese Flüssigkeit in einem flachen Schälchen bei einer Temperatur von etwa 30° verdunsten, so scheiden sich bald dünne, rotviolette Tafeln von rhombischem Umriß, sowie Bipyramiden des ursprünglichen Sesquiacetats ab, die sich beide nach weiterer Konzentration der Lösung in quadratförmige, dünne, rotviolette Blättchen verwandeln. Man saugt dann die nur noch schwach violett gefärbte Mutterlauge vom ausgeschiedenen Salz ab und wäscht dieses mehrmals, indem man es mit eiskaltem Wasser aufschlämmt, bis das Filtrat fast farblos

abläuft und sich als ammoniakfrei erweist. Die Substanz wird auf Ton abgepreßt und schließlich nach dem Abtrocknen an der Luft noch $^1/_4$ Stunde im Schwefelsäureexsikkator getrocknet.

Das Acetat ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Methylalkohol und heißem Wasser. Aus der Lösung in letzterem kristallisiert beim Erkalten wieder das bipyramidale Sesquiacetat aus. Die in der Hitze bereitete wässerige Lösung reagiert neutral.

Analyse.

0.5103 g Substanz: 0.1555 g Cr_2O_3.
0.5397 g „ 0.1632 g Cr_2O_3.
0.7439 g „ 22.62 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.

$$\left\{\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_4\end{matrix}\right](CH_3COO)_2 + \left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_5\end{matrix}\right]CH_3COO\right\} \begin{matrix}28\,H_2O\\(1501.5).\end{matrix}$$

Ber.: Cr 20.83%; CH_3COO 35.38%.
Gef.: Cr 20.86%; CH_3COO 35.89%.
Cr 20.71%.

Andere Hydrate des Sesquiacetats.

a) Hydrat mit $18H_2O$.

4 g über Schwefelsäure im Vakuum entwässertes, bipyramidales Sesquiacetat werden in 12 ccm Methylalkohol gelöst und die filtrierte Lösung über Schwefelsäure im Exsikkator konzentriert. Die entstandenen Kristalle trennt man durch Absaugen von der Mutterlauge, streicht sie auf Ton und wäscht sie auf letzterem mit wenig Äther. Nach ca. 10 Minuten füllt man das Salz in einen gut verschließbaren Behälter, da es sonst eine Änderung seines Wassergehaltes erleidet.

Es bildet große, flache, an den Enden abgeschrägte Prismen von fast schwarzvioletter Farbe. Es ist leichtlöslich in Methylalkohol und heißem Wasser, wenig in kaltem Wasser. Aus der wässerigen heißen Lösung kristallisiert beim Erkalten das Sesquiacetat in der bipyramidalen Form.

Analysen.

I 0.5053 g Substanz: 0.1744 g Cr_2O_3.
0.5605 g „ 19.58 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.

II 0.4265 g Substanz 0.1482 g Cr_2O_3.
0.5312 g „ 17.54 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.

$Cr_6(CH_3COO)_9(OH)_9.18H_2O$ (1321.4).

Ber.: Cr 23.67%; CH_3COO 40.20%.
Gef.: I Cr 23.63%; CH_3COO 41.23%.
II Cr 23.79%; CH_3COO 39.0%.

b) Hydrat mit $12H_2O$.

Man löst 4 g gewöhnliches bipyramidales Sesquiacetat in 10 ccm Methylalkohol, fügt 400 ccm absoluten Äther hinzu und wäscht das ausgeschiedene Salz zuerst mit Äther und dann mit Benzol.

Es bildet dünne, graugrünlich-violette flache Tafeln, die etwa doppelt so lang, als breit und durch sehr stumpfe Dächer begrenzt sind.

Analyse.

0.3551 g Substanz: 0.1341 g Cr_2O_3.
0.4046 g „ 14.97 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.

$Cr_6(CH_3COO)_9(OH)_9.12H_2O$ (1213.3).

Ber.: Cr 25.77%; CH_3COO 43.78%.
Gef.: Cr 25.86%; CH_3COO 43.67%.

2. Triacetat,

$$\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_3\end{matrix}\right](CH_3COO)_3.7H_2O \quad (687.6).$$

4 g bipyramidales Sesquiacetat werden in einer Mischung von 15 ccm Methylalkohol und 1 ccm Eisessig gelöst. Nach der Filtration stellt man die in einem kleinen Schälchen befindliche Lösung in einen Exsikkator, der außer Schwefelsäure auch Natronkalk enthält. Im Verlauf eines Tages hat sich am Boden der Kristallisierschale das Trichromi-triacetato-triacetat abgeschieden. Man saugt die Kristalle auf einer kleinen Nutsche von der tiefviolett gefärbten Mutterlauge ab und streicht das Präparat auf Ton. Hier läßt man es an der Luft etwa 1 Stunde lang trocknen, worauf man es noch $^1/_2$ Stunde in den Exsikkator über Natronkalk legt.

Das Triacetat bildet unter dem Mikroskop schön glänzende, längliche, sechsseitige, dunkelviolette Tafeln. Die größeren Kristalle sehen fast schwarz aus.

Das Salz riecht schwach nach Essigsäure; in kaltem Wasser ist es wenig löslich, jedoch etwas mehr, als das bipyramidale Sesqui-

acetat. Von Methylalkohol werden die Kristalle sehr leicht gelöst, weniger von Äthylalkohol und Aceton. In Äther ist es unlöslich. Heißes Wasser löst es reichlich; aus der erkaltenden Lösung kristallisieren die tetragonalen Bipyramiden des Sesquiacetats aus, während die Lösung stark sauer reagiert.

Analysen.

I 0.4037 g Substanz: 0.1337 g Cr_2O_3.
1.1373 g „ 50.24 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.
II 0.3797 g „ 0.1269 g Cr_2O_3.
0.3638 g „ 16.33 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.

$$\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_3\end{matrix}\right](CH_3COO)_3 . 7H_2O \quad (687.6).$$

Ber.: Cr 22.74%; CH_3COO 51.50%.
Gef.: I Cr 22.68%; CH_3COO 52.14%.
II Cr 22.88%; CH_3COO 52.99%.

3. Verbindung von je 1 Mol. des Tetra- und Triacetats der Base.

3 g über Schwefelsäure im Vakuum entwässertes pyramidales Sesquiacetat werden in 20 ccm kaltem Methylalkohol gelöst und die filtrierte Lösung sogleich mit 20 ccm 100%igem Eisessig (Kahlbaum) versetzt. Alsdann gießt man diese Lösung langsam in 400 ccm absoluten Äther. Hierbei scheidet sich sogleich, und noch mehr im Laufe einer halben Stunde ein Acetat in olivgrünen Oktaedern mit abgeschnittenen Spitzen aus. Es wird nach dem Absaugen mit wenig absolutem Äther und mit Benzol gewaschen und nach dem Aufstreichen auf Ton $^1/_4$ Stunde lang über Paraffin gebracht.

An der Luft färbt sich das Acetat bald violett. Es riecht stark nach Essigsäure und ist in kaltem Wasser schwer löslich. In heißem Wasser löst es sich jedoch leicht, jenem saure Reaktion erteilend; beim Erkalten trübt sich diese Lösung unter Abscheidung von bipyramidalem Sesquiacetat.

Analysen.

I 0.6525 g Substanz: 0.2208 g Cr_2O_3.
0.4989 g „ 24.74 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.
II 0.3049 g „ 0.1039 g Cr_2O_3.
0.9503 g „ 46.12 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.
III 0.1986 g „ 0.0676 g Cr_2O_3.
0.2680 g „ 13.04 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.

$$\left\{\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_8\\(OH)_2\end{matrix}\right](CH_3COO)_4 + \left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_8\\(OH)_3\end{matrix}\right](CH_3COO)_3\right\}\cdot 10\,H_2O \quad (1345).$$

Ber.: Cr 23.25%; CH_3COO 57.05%.
Gef.: I Cr 23.17%; CH_3COO 58.5%.
II Cr 23.33%; CH_3COO 57.29%.
III Cr 23.31%; CH_3COO 57.44%.

4. Hexaacetat,

$$\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_8\\(OH)_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}(CH_3COO)_4\\(CH_3COOH)_2\end{matrix}.$$ [1]

Man übergießt 3 g fein verriebenes, etwa $^1/_4$ Stunde über Schwefelsäure getrocknetes, pyramidales Sesquiacetat in einem kleinen Kölbchen mit 12 ccm 100%iger Essigsäure (Kahlbaum) und schüttelt so lange um, bis alle violetten Teilchen verschwunden sind, was ca. $^1/_2$ Stunde dauert. Im ersten Moment des Zusammentreffens von Eisessig und Sesquiacetat findet Lösung statt, aber sogleich scheidet sich ein hellolivgrüner Körper ab. Dieser stellt das Hexaacetat der Triacetatobase vor. Nach halbstündigem Stehen wird er abgesaugt, mit wenig 100%igem Eisessig gewaschen und auf Ton gestrichen. Man legt das Salz noch $^1/_2$ Stunde in den Schwefelsäureexsikkator und bringt es dann sofort in gut verschließbare Gläschen, da das Acetat stark nach Essigsäure riecht und somit an feuchter Luft schon Hydrolyse stattfindet.

Das Salz bildet kleine olivgrüne Oktaeder, die in heißem Wasser löslich sind. Diese stark sauer reagierende Lösung scheidet beim Erkalten wieder das bipyramidale Sesquiacetat ab. In kaltem Wasser ist die Verbindung schwerlöslich, doch tritt beim Benetzen mit diesem gleich Violettfärbung ein. In Methyl- und Äthylalkohol löst sich das Salz leicht, und zwar mit violetter Farbe.

Da das Acetat sehr leicht Essigsäure verliert, habe ich es sogleich nach seiner Darstellung analysiert.

Analysen.

I 0.3320 g Substanz: 0.1042 g Cr_2O_3.
1.1478 g „ 70.36 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.
0.3448 g „ 21.31 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.
II 0.2376 g „ 0.0747 g Cr_2O_3.
0.2551 g „ 15.19 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.

$Cr_3(CH_3COO)_9.2\,H_2O$ (723.6).

[1] Über diese Formel vgl. oben S. 50.

Ber.: Cr 21.61%; CH_3COO 73.41%.
Gef.: I Cr 21.49%; CH_3COO 72.4%.
CH_3COO 73.0%.
II Cr 21.53%; CH_3COO 70.3%.

Analyse

eines Hexaacetats, das infolge der Verwendung von nicht ganz trockenem Sesquiacetat einen höheren Wassergehalt aufwies.

0.4983 g Substanz: 0.1465 g Cr_2O_3.
0.4417 g „ 25.40 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.

Gef.: Cr 20.13%; CH_3COO 67.9%.
Verhältnis: $Cr : CH_3COO = 3 : 8.93$.

5. Sulfatacetat der grünen Hexaacetatobase und der violetten Triacetatobase,

$$Cr_{12}(CH_3COO)_{21}(OH)_{11}(SO_4)_2 . 26H_2O.$$

Die Darstellung ist bereits oben S. 93 unter 3. angegeben.

Die Farbe des Salzes ist schmutziggrün mit einem Stich ins Violette. Es bildet lange, flache, häufig zu Bündeln aggregierte Täfelchen, die dachförmig oder auch trichterförmig begrenzt sind. In Aceton ist das Salz unlöslich. Schon kaltes Wasser zersetzt die Verbindung unter Abscheidung des Triacetato-triacetats, wobei die überstehende Flüssigkeit eine rein grüne Farbe annimmt und mit Platinchlorwasserstoffsäure das charakteristische Chloroplatinat[1] der Hexaacetatobase liefert. Über die Konstitution der Doppelverbindung siehe oben S. 51.

Analyse.

0.3941 g Substanz: 104.6 ccm $^1/_{20}$-norm. $Na_2S_2O_3$.
0.9604 g „ 37.24 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.
0.9993 g „ 38.52 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.
1.2079 g „ 0.2164 g $BaSO_4$.

$$\left\{\begin{array}{l}\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_4\end{matrix}\right]\\ \left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_5\end{matrix}\right]\\ 2\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\OH\end{matrix}\right]\end{array}\right\}\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(SO_4)_2\end{matrix} + 26H_2O \quad (2712.3).$$

[1] Weinland u. Dinkelacker, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 3009.

Ber.: Cr 23.06%; CH_3COO 45.70%; SO_4 7.08%.
Gef.: Cr 23.05%; CH_3COO 45.77%; SO_4 7.37%.
CH_3COO 45.50%.

Zur Feststellung der Mengenverhältnisse der beiden Komponenten des Salzes übergoß ich 3 g mit 10 ccm kaltem Wasser und ließ unter häufigem Umschütteln stehen. Der nach einiger Zeit abgeschiedene violette Niederschlag wurde auf gewogenem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen. Seine Menge betrug: 1.010 g, woraus hervorgeht, daß etwa die Hälfte des Salzes aus der violetten Komponente besteht, da hierfür 0.8304 g berechnet sind.

6. Ammoniakhaltiges Acetat der Triacetatobase,

$$\left\{2\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_4\\NH_3\end{matrix}Cr_3\right]\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_5\end{matrix}Cr_3\right]\right\}(CH_3COO)_5.45\,H_2O \quad (2361).$$

Die Darstellung der Verbindung ist oben S. 92 unter 2. bereits beschrieben. Das Salz bildet sehr spitzige Bipyramiden und kann ohne Veränderung der Kristallform aus kaltem Äthylalkohol umkristallisiert werden. Trotz seines hohen Wassergehaltes ist es an der Luft ziemlich beständig. In kaltem Wasser ist es nur wenig leichter löslich, als das Triacetato-sesquiacetat, es löst sich jedoch reichlich in Methyl- und Äthylalkohol. Durch Behandlung der ammoniakhaltigen Verbindung mit kochendem Wasser werden die Ammoniakmoleküle eliminiert unter Bildung des ammoniakfreien bipyramidalen Sesquiacetats. Hinsichtlich der Farbe gleicht das letztere vollkommen dem ammoniakhaltigen Salz.

Über die mögliche Konstitution der Verbindung vergleiche das oben S. 51 Gesagte.

Analysen.

I. (nach dem Absaugen direkt auf Ton gestrichen).
0.2946 g Substanz: 0.0854 g Cr_2O_3.
0.6753 g „ 20.03 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.
0.6753 g „ 2.97 ccm $^1/_5$-norm. HCl.

II. (nach dem Absaugen direkt auf Ton gestrichen).
0.5208 g Substanz: 0.1518 g Cr_2O_3.
0.9257 g „ 28.45 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.
1.3140 g „ 5.94 ccm $^1/_5$-norm. HCl.

III. (aus kaltem 80%igem Alkohol umkristallisiert).

0.5389 g Substanz: 0.1559 g Cr_2O_3.
2.1055 g „ 62.09 ccm $^1/_5$-norm. NaOH.
1.8448 g „ 7.38 ccm $^1/_5$-norm. HCl.

$Cr_9(CH_3COO)_{14}(OH)_{13}(NH_3)_2.45H_2O$ (2361).

Ber.:	Cr 19.87%;	CH_3COO 35.00%;	NH_3 1.44%.
Gef.:	I Cr 19.85%;	CH_3COO 35.01%;	NH_3 1.50%.
	II Cr 19.96%;	CH_3COO 36.28%;	NH_3 1.54%.
	III Cr 19.81%;	CH_3COO 34.81%;	NH_3 1.36%.

Tübingen, Chemisches Laboratorium, Februar 1912.